BAND 86 FEBRUAR 1939 Postverlagsort Dresden HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
MAR 9 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Physik.-chem. Institut d. Polytechn. Hochschule Warschau.

Swietoslawski, W. (Warschau), Beitrag zur Kenntnis der Natur der vorkritischen Zustände (mit 9 Abb) 145

Müller, W. J. (Wien), Passivität und Korrosion der Metalle (mit 17 Abb.) 150

Aus dem Institut für physikal. Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Wicke, E. (Göttingen), Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen, I (mit 21 Abb.) 167

Aus dem Institut für Kolloidchemie d. Techn. Hochschule, Dresden (Vorstand: Prof. Dr. E. Manegold).

Manegold, E., und K. Kalauch (Dresden), Über Kapillarsysteme XXII$_2$. Das Dialysepotential (mit 10 Abb.) 186

Aus dem Central College, University of Mysore, Bangalore, S. India

Doss, K. S. G. (Bangalore, S. India), Alterung der Oberflächen von Lösungen, IV. Über die Natur der Potentialschranke, welche die Anreicherung der Moleküle des gelösten Stoffes in der Oberfläche von Lösungen behindert (mit 2 Abb.) 205

Engelhard, H., und W. Schillke (Berlin), Über die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten (mit 6 Abb.) 213

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Vorstand: Prof. Dr. The Svedberg).

Björnståhl, Y. (Upsala), Die Struktur von blauen Goldsolen 219

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Vorstand: Prof. Dr. The Svedberg).

Björnståhl, Y., und O. Snellman (Upsala), Über ein einfaches Couette-Viskosimeter mit Thermostateinrichtung sowie einige Versuche, die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität anisotroper Flüssigkeiten zu untersuchen (mit 6 Abb.) 223

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Berlin (Direktor: Prof. Dr. Wehnelt).

Peterlin, A. (Laibach, Jugoslawien), Bestimmung der Größe und des Achsenverhältnisses von ellipsoidförmigen starren Teilchen aus der inneren Reibung von verdünnten Suspensionen (mit 7 Abb.) . . 230

Aus dem Physik. Institut der kaiserl. Universität Osaka, Japan.

Oka, S. (Osaka, Japan), Über den mizellaren Aufbau der Faserstoffe, I. Mizellen-Orientierung als Funktion des Dehnungsgrades (mit 1 Abb.) 242

Aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium in Wien u. der Chem. Abt. der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken), **O. Kratky und P. Platzek** (Wien), Die Netzstruktur von gequollener Hydratzellulose (mit 9 Abb.) 245

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus d. Institut f. Gerbereichemie d. Techn. Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Küntzel, A., und **K. Doehner** (Darmstadt), Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke, III. Der Zusammenhang zwischen Hydratation und Verkleisterung der Stärke (mit 1 Abb.) 254

Aus d. Institut f. Gerbereichemie d. Techn. Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Küntzel, A., und **K. Doehner** (Darmstadt), Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke, IV. Der Einfluß einer Behandlung mit Cr^{III}-Salzen auf die Verkleisterung der Stärke (mit 9 Abb.) 258

Referate:

I. Grenzschichtforschung 262
II. Film- und Fadenforschung 263
III. Kolloidforschung 263
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 264
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 265
VI. Biochemie und Medizin 266
VII. Technische Kolloidforschung 268

Bücherbesprechungen:

Hydrophobic colloids. Symposium on the dynamic of hydrophobic suspensions and emulsions. Von „Nederlandsche Chemische Vereeniging" 270

Bergmann, M., und W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, I. Band, 2. Teil 270

Kausch, O., Das Wasserstoffsuperoxyd . . . 271

Kaiserl. Univ. Kyoto, 10 Jahre Institut für chemische Forschung 271

Keller, R., Die elektrischen Gruppen in Biologie und Medizin 271

Thomas, J., Contribution à l'étude des porphyrines en biologie et en pathologie . . 271

Koch, Eb., Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft f. Kreislaufforschung, XI. Tagung 271

Bauer, K. H., Chemische Reaktionen des deutschen Arzneibuches, I. Teil 272

Kolke, Fr., Chlorkautschuk-Anstrichmittel . 272

Schultze, K., Das Ausblühen der Salze . . 272

Z. Ver. Dtsch. Ing.-Beiheft. Verfahrenstechnik Nr. 5 272

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Manegold, E., und K. Kalauch, Über Kapillarsysteme, XXII/3.

Vašíček, A., Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas.

Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide.

Dubrisay, R., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen.

Thomas, A. W., und W. G. Stewart, Über die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen.

Kanamaru, K., Über den Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien.

Purushotham, A., Die Änderung der Trübung während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösungen.

Kanamaru, K., T. Kobayasi und M. Seki, Über die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate, V.

Kauko, Y., und Y. Välkkilä, Über die Anwendung der Antimonelektrode zu p_H-Messungen bei der Konservierung des Grünfutters.

Ghosh, J. C., und T. Banerjee, Der Mechanismus photochemischer Reaktionen an einigen anorganischen Kolloiden. Der Einfluß des Lichtes in verschiedenen zirkularpolarisierten Zuständen.

Oka, S., Zur Theorie der Doppelbrechung bei nichtkugelförmigen Kolloiden im Ultraschallfelde.

Simon, W., Zur Thermolyse des Glutins.

Stumpf, K. E., Die Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen.

Daneš, Wl. Z., Die Abhängigkeit der Strömung von Benzopurpurinsolen von den Kapillardimensionen.

Merckel, J. H. C., und P. W. Slaagman, Der Einfluß von Salzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinegelen.

Mc Bain, J. W., und Ts-Ming Woo, Der Einfluß von Silikaten auf die Wirksamkeit verdünnter, wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe.

Lachs, H., J. Kronman und I. Żurawicki, Über die Heterogenität verschiedener Zellusearten, III.

Imre, L., Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen, I.

Kuhn, W., Molekülkonstellation und Kristallitorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität.

Kochendörfer, A., Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde.

Liesegang, Raph. Ed., Spiralbildung bei Niederschlägen in Gallerten.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Saito, Gi-ito, Das Verhalten der Zellulose in Alkalilösungen.

Samec, M., und M. Blinc, Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung, II.

Zadmard, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und deren Verunreinigung, I.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

86. Band Februar 1939 Heft 2

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Polytechnischen Hochschule Warschau.

Beitrag zur Kenntnis der Natur der vorkritischen Zustände.

Von W. Swietoslawski. (Eingegangen am 29. Oktober 1938)

Vor einigen Jahren hat Wo. Ostwald[1]) in dieser Zeitschrift eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er das Problem der Bildung von „Liquidosolen" und „Gasosolen" beim Übergang der flüssigen Phase in die Gasphase in kritischen Bedingungen erhebt. In Verbindung mit dieser Arbeit möchte ich jetzt die kritischen Erscheinungen beschreiben, wie man sie in einem von mir konstruierten Apparat[2]) beobachtet, der es gestattet, in einem seiner Teile die untersuchte Substanz im kritischen oder auch in einem beliebigen vor- oder nachkritischen Zustande dauernd zu erhalten. Um die Beobachtungsmethode klarzumachen, soll hier die Beschreibung dieses Apparates gegeben werden.

Er besteht aus einem dickwandigen Rohr aus Pyrexglas von 3 mm innerer Weite, das in Gestalt einer gestreckten Ellipse gebogen ist. Unten (oder, falls ein Gemisch zweier flüssiger Phasen untersucht wird, oben) ist ein Seitenrohr angebracht, durch welches der Apparat mit Manostat und Manometer verbunden werden kann (Fig. 1). Einer der Vertikaläste der Ellipse (*B*) ist durch eine Heizdrahtspirale umgeben und hier wird die Flüssigkeit in Dampf übergeführt; der andere Ast (*D*) ist innen mit einer dünnen Kapillare versehen, welche zum Empfangen der Lötstelle eines Thermoelementes dient. Dieser Teil bleibt während des Versuches unbedeckt und die hier im Inneren des Rohres sich abspielenden Vorgänge können gut beobachtet werden.

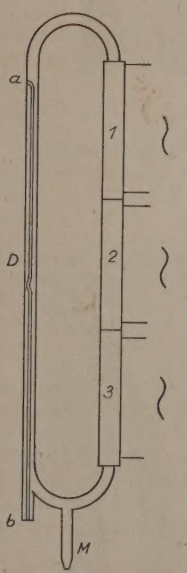


Fig. 1. Apparat zur Beobachtung vorkritischer Erscheinungen. Der vorkritische Zustand kann im Rohre *D* stetig unterhalten werden.

Wenn es sich nur um einen Demonstrationsversuch, z. B. mittels einer Projektionslampe, handelt, wird der Apparat bis etwas über $^1/_3$ seines Volumens mit Flüssigkeit gefüllt und das Seitenrohr abgeschmolzen. Danach wird der Teil *B* elektrisch erwärmt. Die dort gebildeten Dämpfe kondensieren sich in *D* und erwärmen so auch diesen Teil des Apparates. Die Temperatur und auch der innere Druck steigt allmählich, und gleichzeitig entsteht ein stetiger Kreislauf der Substanz, und zwar von *B* nach *D* im oberen Teil des Rohres und in entgegengesetzter Richtung unten. Anfänglich sieht man keine Änderungen im Aussehen des Meniskus in *D*; beim weiteren Anstieg der Temperatur wird er jedoch merklich flacher, um schließlich völlig zu verschwinden.

Wenden wir jetzt unsere Aufmerksamkeit auf die Temperaturverteilung im Apparate unmittelbar vor dem Verschwinden des Meniskus und in den darauffolgenden Stadien. Die höchste Temperatur t wird natürlich der Dampf besitzen, welcher den elektrischen Heizer verläßt. Gewöhnlich haben wir es hier mit überhitztem Dampf zu tun. Auf seinem weiteren Wege wird der Dampf allmählich abgekühlt und erreicht schließlich eine Temperatur, welche der Kondensationstemperatur der Substanz bei dem im Apparat herrschenden Druck p entspricht (Fig. 2a). An dieser Stelle werden wir ganz deutlich den Meniskus beobachten können. Die verflüssigte Substanz bewegt sich unter stetiger Abkühlung weiter bis zurück zum unteren Eintritt in den Heizer, wo die niedrigste Temperatur t_0 herrscht. Im Heizer wird die Flüssigkeit von der Temperatur t_0 wieder in Dampf von Temperatur t verwandelt. Im Augenblick, wo der Meniskus verschwindet (Fig. 2b), herrscht in seiner Umgebung eine Temperatur, die der kritischen (t_c) nahe liegt, also genügend hoch ist, um die Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ auf einen sehr kleinen Wert herabzusetzen.

Eine Verstärkung des Heizstromes bei unveränderten Bedingungen der Wärmeabgabe hat zur Folge, daß die Temperatur der im Apparat

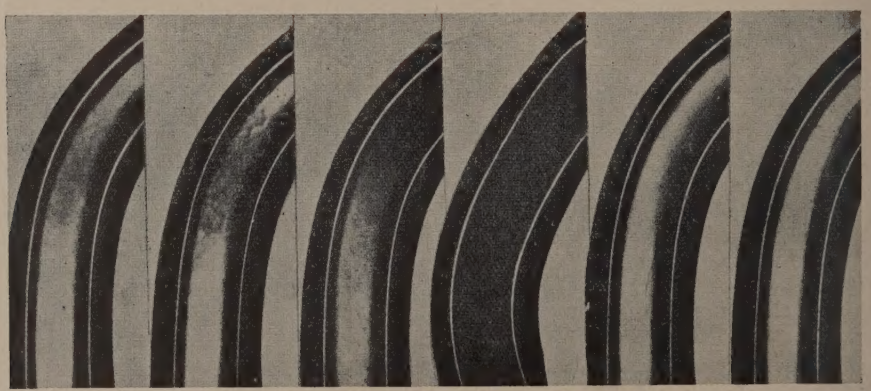
[1]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **64**, 50 (1933).
[2]) W. Swietoslawski, Bull. Acad. Polon. Sci. A. **1938**, 304.

kreisenden Substanz (und auch der innere Druck) an allen Stellen, also auch dort, wo wir soeben das Verschwinden des Meniskus beobachtet hatten, steigt. Im nächsten Stadium bildet sich hier eine kleine Menge Nebel aus recht groben Tropfen (Fig. 2c). Bei weiterem Steigen von Temperatur und Druck verbreitet sich dieser Nebel im Apparat immer mehr und mehr (Fig. 2d, e, f). Gleichzeitig ändert sich aber auch sein Aussehen. Der grobe Nebel wird allmählich dicht und milchig; sein Dispersitätsgrad steigt stetig an. Der Nebel geht in milchige Opaleszenz, dann in durchsichtige Opaleszenz über, um schließlich für den Beobachter zu verschwinden. Bei ganz bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck wird die untersuchte Substanz überhaupt unfähig, disperse Zweiphasensysteme zu bilden (Fig. 3 l, m). Ich habe vorgeschlagen[3]), eben diese Parameter t_c und p_c als die kritischen Größen der Substanz zu bezeichnen (Fig. 4).

Wir haben die kritischen Erscheinungen besprochen, wie sie sich bei Demonstrationsversuchen abspielen. Bei genaueren Untersuchungen

a *b* *c* *d* *e* *f*

Fig. 2. *a*. Ein von dem kritischen entfernter Zustand. — Konkaver Meniskus gut ausgebildet. — *b*. Ein dem vorkritischen Gebiete naher Zustand. Der Meniskus wird immer flacher. — *c, d*. Bildung erster Spuren von Nebel über der Flüssigkeit, auf deren Oberfläche der Meniskus schon verschwunden ist. — *e, f*. Der Nebel nimmt immer mehr Raum im Rohre ein.



g *h* *i* *k* *l* *m*

Fig. 3. *g, h, i*. Weitere Verbreitung des Nebels, der immer dichter wird. — *k*. Dichter undurchsichtiger Nebel. — *l, m*. Der über die kritische Temperatur erhitzte Dampf zirkuliert im Inneren des Apparates.

[3]) Loc. cit. 313.

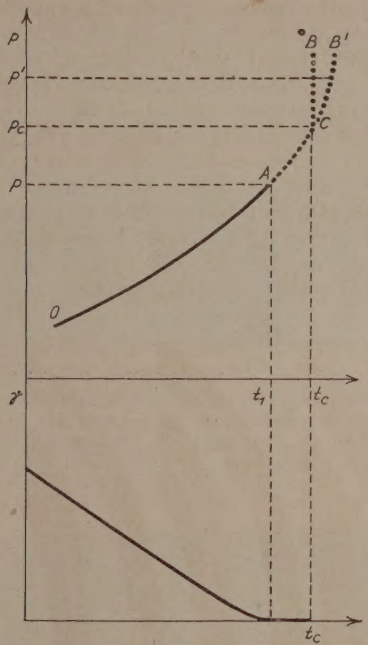


Fig. 4. *AC* entspricht dem Gebiete der vorkritischen Zustände. *C* eigentlicher kritischer Punkt. *BC* und *BC'* entsprechen dem Übergange von Dampf in Flüssigkeit (oder umgekehrt) oberhalb des kritischen Punktes *C*, also im nachkritischen Gebiet.

muß jedoch die Versuchsanordnung etwas geändert werden. Der Apparat wird vollständig mit Flüssigkeit gefüllt und durch das Seitenrohr *M* mit Manometer, Manostat und einer Stahlbombe mit Stickstoff verbunden. Das Erwärmen wird ganz langsam vorgenommen, und gleichzeitig wird der Druck im Inneren des Apparates nur ganz allmählich erhöht. Man kann so eine ganze Reihe wesentlicher Einzelheiten beobachten. Es erweist sich also, daß das Verschwinden des Meniskus bei niedrigerer Temperatur und unter niedrigerem Druck erfolgt, als das Erscheinen der ersten Spuren Nebels. Man kann ferner feststellen, daß das Aussehen des Nebels, also sein Dispersitätsgrad, ganz deutlich von Temperatur und Druck im Apparate abhängt. So kann z. B. ein milchig oder auch durchsichtig opaleszierender Nebel nur dann erhalten werden, wenn der Druck einen Wert erreicht, der kaum unterhalb dessen liegt, bei dem das Erhalten disperser Systeme schon unmöglich wird. Qualitativ verläuft also die Erscheinung so, als ob der Dispersitätsgrad des sich bildenden Gasosols ausschließlich von Druck und Temperatur im Inneren des Apparates abhinge.

Die Resultate der Beobachtungen haben mich zu folgender Anschauung geführt, deren Grundgedanke am bequemsten anhand von Fig. 4 klargelegt wird. Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur wird im p, t-Koordinatensystem durch die Kurve *OA* gegeben. Dieser Kurve entspricht im Koordinatensystem Oberflächenspannung—Temperatur das Kurvenstück γt_1. Bei der dem Punkte *A* entsprechenden Temperatur erreicht die Oberflächenspannung einen so kleinen Wert, daß der Meniskus auf der Grenze Flüssigkeit—Dampf verschwindet. Dies ist der Anfang einer Reihe Erscheinungen, die wir als vorkritische bezeichnen wollen. Vom Punkte *A* an verfolgen wir die p, t-Kurve bis zum Punkte *C*, welchen wir den eigentlichen kritischen Punkt nennen werden. Der Kurventeil *AC* entspricht in unseren Versuchsbedingungen dem Gebiet, in dem, bei stetig fallender Oberflächenspannung, der Dampf mit Nebel von bestimmtem Dispersitätsgrad koexistiert. Dieser Dispersitätsgrad ist um so größer, je höher die Temperatur und der Druck, d. h. je näher wir an den kritischen Punkt rücken. Im kritischen Punkt selbst wird der Übergang flüssig—dampfförmig oder umgekehrt (wenigstens für das bloße Auge des Beobachters) nicht merkbar.

Der Punkt *C* kann natürlich nicht als Grenzpunkt der p, t-Kurve aufgefaßt werden. Bei Druckwerten, die höher als der kritische sind, muß sie entweder durch die vertikale Gerade *CB* oder durch den steil ansteigenden Kurvenast *CB'* verlängert werden, welche die Bedingungen für den Übergang flüssig-gasförmig oder umgekehrt wiedergeben. Diese Übergänge sind gleichfalls für das unbewaffnete Auge unsichtbar.

Die Gestalt der p, t-Kurve oberhalb *C* ist natürlich von prinzipieller Bedeutung. Wenn nämlich diese Kurve im fraglichen Gebiete die Gestalt *CB'* hätte, so würde daraus folgen, daß jedem Druck $p' > p_c$ eine andere kritische Temperatur entspräche, oberhalb welcher der Dampf nicht verflüssigt werden könnte. Man muß voraussetzen, daß für jeden Punkt der *CB'*-Kurve folgende Bedingungen erfüllt werden: Verdampfungswärme $L = 0$, Oberflächenspannung $\gamma = 0$, d_f (Dichte der Flüssigkeit) $= d_g$ (Dichte der Gasphase).

Wäre jedoch *CB* senkrecht zur Temperaturachse und nicht geneigt, wie wir es soeben vorausgesetzt hatten, so würden wir an dem klassischen Begriff einer vom Druck unabhängigen kritischen Temperatur festhalten. In diesem

Falle müßte man aufklären, in welcher Weise die Bedingung $d_f = d_g$ für alle Punkte der Geraden CB erfüllt werden könnte.

Die Beschreibung der Erscheinungen wäre unvollständig, hätten wir nicht noch unsere Beobachtungen der Phänomene geschildert, die im Teil B unseres Apparates (Fig. 1) beim allmählichen Erwärmen auf höhere Temperaturen stattfinden.

Zur Ermöglichung dieser Beobachtungen wurde ein Gasbrenner konstruiert (Fig. 5), der es erlaubt, mittels einer Reihe kleiner Flammen, die Flüssigkeit bzw. den schon gebildeten Dampf in verschiedenen Teilen des Rohres B zu wärmen. Wenn man also das Erwärmen bei verhältnismäßig niedrigen Drucken unternimmt, gerät die Flüssigkeit ins Sieden und bewegt sich dabei heftig auf und ab im Rohre. Bei Annäherung an die Druckwerte, die dem vorkritischen Gebiete entsprechen, bildet sich eine große Anzahl Dampfblasen, so daß im oberen Teil des Rohres B die siedende Flüssigkeit in Schaum übergeht. Dieser Schaum reicht recht hoch über die Stelle, wo sich bei Zimmertemperatur der Meniskus befand (Fig. 5). Im nächsten Augenblick (Fig. 6) bilden sich an der oberen Grenze des Schaumes feine Tröpfchen der Flüssigkeit, die aber auf der photographischen Aufnahme unsichtbar sind. Wir haben es hier mit einer sehr interessanten Erscheinung zu tun, indem das System, welches die Gasphase in dispersem Zustande enthält, also ein Liquidosol darstellt, in ein anderes System übergeht, in dem die disperse Phase flüssig ist (ein Gasosol). Dieser Übergang kommt wahrscheinlich derart zustande, daß infolge des Zerreißens benachbarter Dampfblasen im Schaum die diese Blasen abgrenzenden Flüssigkeitsmembranen Tröpfchen von sichtbaren Dimensionen bilden.

Mit steigendem Druck wächst die Zahl der entstehenden Tröpfchen, ihr Durchmesser wird dagegen immer kleiner und schließlich, bei weiterem Anstieg des Druckes, entsteht an dem Orte, wo man vorher den Schaum beobachten konnte, ein Nebel (Fig. 7). Gleichzeitig erscheint auch ein qualitativ ganz identischer Nebel im Teil D des Apparates; hier nimmt er jedoch mehr Raum ein.

Im darauffolgenden Stadium, bei noch etwas höherem Druck, verschwindet der Nebel in beiden Ästen des Rohres. Von diesem Augenblick an findet der Übergang von Flüssigkeit in Dampf auf ganz andere Weise statt, als dies bei gewöhnlichem Sieden unter Bildung von Dampfblasen geschieht (Fig. 8 und 9). Dieser Übergang vollzieht sich jetzt ohne jegliche Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase. Das Auge des Beobachters bemerkt nur Fluktuationen der „verdampfenden" Substanz, die durch kleine Temperaturschwankungen und damit verbundene

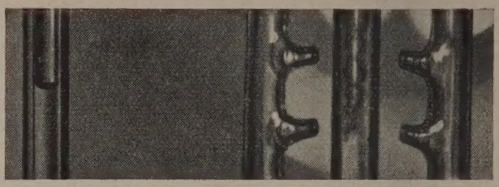


Fig. 5. Sieden der Flüssigkeit mit gleichzeitiger Schaumbildung. Der Druck im Apparat ist verhältnismäßig nicht sehr hoch, so daß der Meniskus im linken Ast des Rohres gut ausgebildet ist. Der Apparat wird mittels Mikrogasbrenner erwärmt. Die Gasflammen sind auf der Aufnahme unmerkbar.

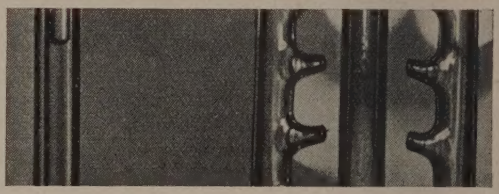


Fig. 6. Der Schaum wird feiner. Am Orte, wo die Schaumblasen zerreißen, werden kleine Flüssigkeitströpfchen herausgeschleudert. Auf der Aufnahme sind sie nicht sichtbar.

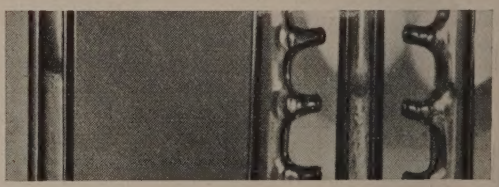


Fig. 7. Übergang der siedenden Flüssigkeit in Nebel. Im linken Ast erscheint gleichfalls Nebel. An der Stelle, wo Flüssigkeit in Nebel übergeht, kann man einen flachen Meniskus beobachten.

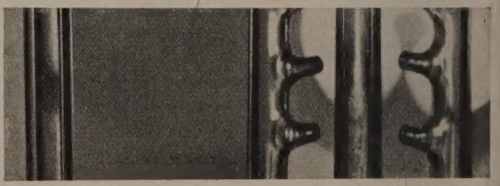


Fig. 8. Unmittelbarer Übergang von Flüssigkeit in Dampf ohne Bildung von Liquidosol. Im linken Teil des Rohres erhält sich noch der Nebel.

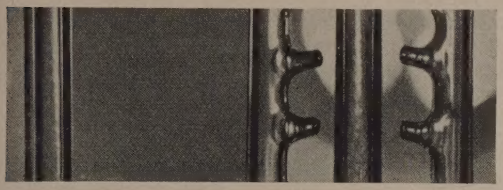


Fig. 9. Der Übergang von Flüssigkeit in Dampf und von Dampf in Flüssigkeit vollzieht sich unter kritischem oder noch höherem Druck. Beide Übergänge finden ohne Bildung von disperser Phase (Liquidosol oder Gasosol) statt. Typischer nachkritischer Zustand.

sehr große Dichteänderungen des Mediums hervorgerufen sind. Man kann jetzt in dem Medium Dampf von Flüssigkeit nicht unterscheiden. Der Übergang von der einen Phase zur anderen wird in diesen Bedingungen ganz unmerkbar. Diese Erscheinung tritt ein, sobald die Oberflächenspannung den Wert Null erreicht und die Dichten beider Phasen einander gleich werden. Es können dann natürlich weder Schaum noch Nebel in der Dampfphase entstehen und auch keine Dampfblasen in der siedenden Flüssigkeit sich bilden.

Um ganz sicher zu sein, in welchem Teil des Apparates wir es mit Flüssigkeit bzw. mit der Gasphase zu tun haben, wurde der untere Teil des Apparates, der mit Benzol, Hexan oder dergleichen gefüllt war, in warmes Wasser getaucht, während der obere Teil mit einem Gasbrenner geheizt wurde. Im mittleren Teil konnten wir alle Zwischenstadien der Erwärmung der Flüssigkeit und ihren „siedelosen" Übergang in Gas beobachten.

Die Erzeugung höherer Drucke als p_c (Fig. 4) ruft keine Änderungen in der beobachteten Erscheinung hervor; auch dann geht die Flüssigkeit in ähnlicher Weise in Gas über.

Die angeführten Tatsachen sprechen ganz unzweideutig dafür, daß die vorkritischen Phänomene nur dann stattfinden, wenn die Oberflächenspannung noch einen endlichen Wert besitzt und die Dichten von Dampf und Flüssigkeit noch nicht ausgeglichen sind. Erst im eigentlichen kritischen Punkt (t_c, p_c) (Fig. 4) erreicht die Oberflächenspannung ihren Grenzwert ($\gamma=0$) und die Dichten beider Phasen werden einander vollkommen gleich.

Es bleibt nur noch zu erforschen, ob die Fortsetzung der AC-Kurve (Fig. 4) durch die senkrechte Gerade CB oder durch die Kurve CB' dargestellt wird. Die endgültige Entscheidung dieser Frage wird erst dann erfolgen können, wenn anstatt der bisherigen, mehr qualitativen Beobachtungen, genaue Messungen der Temperatur und des Druckes im vorkritischen, kritischen und nachkritischen Gebiet ausgeführt werden.

Wollten wir jedoch schon jetzt, auf das bisherige Beobachtungsmaterial gestützt, eine Definition des kritischen Punktes geben, so würde sie wohl folgendermaßen lauten: Der kritische Punkt einer Substanz wird als der Punkt definiert, in welchem bei kleinstmöglichem Druck p_c die Oberflächenspannung der Substanz den Wert Null erreicht, die Dichten von Dampf und Flüssigkeit einander gleich werden und der Übergang von Flüssigkeit zu Dampf oder umgekehrt derart stattfindet, daß am Orte dieses Überganges weder bestimmte Phasengrenzflächen noch disperse Systeme sich bilden.

Zusammenfassung.

1. Es wird kurz ein einfacher Apparat zur kontinuierlichen Verfolgung kritischer Erscheinungen beschrieben. Aus den mit diesem Apparat gemachten Beobachtungen geht hervor, daß die bis jetzt bekannten Erscheinungen des Verschwindens des Meniskus und der Nebelbildung eigentlich zu typisch vorkritischen Phänomenen gehören. Bei kritischer Temperatur und unter kritischem Druck vollzieht sich der Übergang von Flüssigkeit zu Dampf und umgekehrt unmerklich für das bloße Auge.

2. Die bisherigen Beobachtungen weisen darauf hin, daß der Dispersitätsgrad des vorkritischen Nebels von Druck und Temperatur abhängig ist.

3. In dem beschriebenen Apparat kann die Flüssigkeit in den dispersen Zustand des Nebels durch unmittelbares Verdampfen übergeführt werden.

4. Beim Überführen von Flüssigkeit in Dampf bei immer höheren Drucken kann man feststellen, daß in Gebieten, die dem vorkritischen naheliegen, das Sieden der Flüssigkeit unter Schaumbildung stattfindet. In diesen Versuchsbedingungen bilden sich oberhalb des Schaumes zahlreiche Flüssigkeitströpfchen; es entsteht also ein grobdisperses Gasosol. Das Ansteigen des Druckes hat die Vergrößerung des Dispersitätsgrades dieses Gasosols zur Folge. Bei noch etwas höheren Drucken verschwindet der Schaum und an seiner Stelle wird Nebel gebildet. Sobald der Druck den kritischen Wert erreicht hat, erfolgt die Umwandlung von Flüssigkeit in Dampf

„siedelos", d. h. ohne Bildung irgendwelcher disperser Systeme. Der niedrigste Druck, bei welchem man einen solchen Übergang beobachten kann, ist eben der kritische Druck der untersuchten Substanz. Im nachkritischen Gebiet, also bei Drucken, die oberhalb des kritischen liegen, erfolgt der Übergang flüssig-gasförmig in ähnlicher Weise wie im kritischen Punkt.

Passivität und Korrosion der Metalle.

Von Wolf Johannes Müller (Wien). (Eingegangen am 1. November 1938)

Es ist mir eine besondere Ehre auf Aufforderung des Herausgebers der Zeitschrift an dieser Stelle einen Überblick über die Arbeiten zu geben, die ich mit zahlreichen Mitarbeitern im Laufe der letzten 30 Jahre auf dem Gebiete von Passivität und Korrosion der Metalle durchgeführt habe[1]).

Zunächst seien die sachlichen und begrifflichen Grundlagen dieser Erscheinungen erläutert und klargestellt.

Geht ein Metall, sei es spontan, sei es als Anode eines galvanischen Stromes in einem im allgemeinen wässerigen Elektrolyten in Lösung, so bezeichnen wir mit Schönbein sein Verhalten als aktiv. Die Zerstörung der Metalloberfläche durch aktives Inlösunggehen mit oder ohne Mitwirkung eines äußeren Stromes bezeichnen wir als Korrosion.

Geht ein Metall, sei es als Anode eines äußeren galvanischen Stromes, sei es spontan, nicht oder nur in sehr geringfügigem Maße in Lösung, so bezeichnen wir sein Verhalten als passiv. Ob ein Metall sich aktiv oder passiv verhält, hängt von einer großen Reihe von Faktoren ab. Unter diesen Faktoren sind die wichtigsten: die Eigennatur des Metalles, die Natur und Konzentration des wirkenden Elektrolyten, die Temperatur, die anodische Stromdichte und andere Faktoren, auf welche wir im Laufe der Erörterungen zu sprechen kommen. Ein besonderes Interesse bieten diejenigen Fälle, wo ein Metall unter sonst gleichen oder wenig veränderten äußeren Umständen sich aktiv oder passiv verhält.

Den prinzipiell einfachsten Fall stellt das anodische Verhalten eines Metalles dar, weil hier der für das Inlösunggehen maßgebende Faktor, nämlich die Stromstärke oder Stromdichte einer exakten Messung zugänglich ist. Es sollen daher die Erscheinungen der anodischen Passivierung zuerst besprochen werden.

[1]) Die Arbeiten bis 1933 sind ausführlich in meinem Buch „Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung" (Berlin 1933) zusammengestellt.

Das elektrochemische Verhalten der Metalle und die anodische Passivierung.

Das anodische Verhalten der Metalle ist gegeben durch das Potentialverhalten einer reinen Metalloberfläche gegenüber dem Elektrolyten. Dieses Verhalten wird prinzipiell beschrieben durch die von Nernst gegebene Gleichung

$$\varepsilon_{me} = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln Cme_n, \qquad (1)$$

wo ε_{me} das Potential des Metalles einem Elektrolyten gegenüber darstellt, in welchem die Konzentration der Metallionen den Wert Cme_n hat. Bei 18° und Ersetzung des natürlichen Logarithmus durch den Brigg'schen Logarithmus nimmt die Gleichung die Form

$$\varepsilon_{me} = \varepsilon_0 + \frac{0{,}058}{n} \log Cme_n = \varepsilon_0 - \frac{0{,}058}{n} Pme_n \qquad (2)$$

an. Ersetzt man den negativ genommenen Logarithmus der Metallionenkonzentration durch den vielfach üblichen Ausdruck Pme_n, erhält man den dritten Teil der Gleichung. Ist die Größe der Metallionenkonzentration 1, so verschwindet das logarithmische Glied, es wird daher die Gleichung

$$\varepsilon_{me} = \varepsilon_0. \qquad (3)$$

Diese Größe bezeichnet man als das Normalpotential eines Metalles. Für die Zählung des Normalpotentials setzt man das Normalpotential des Wasserstoffes gleich Null und erhält so eine Reihe von Normalpotentialen, entsprechend Tabelle I. Setzt man zwei verschiedene Metalle in einer Elektrolytlösung zu einer galvanischen Kette zusammen, so geht nach dem Faraday-schen Gesetz das Metall mit dem negativeren Potential in Lösung, während das Metall mit edlerem Potential sich an der Kathode abscheidet. An Stelle der Metallabscheidung an der Kathode kann Abscheidung von Wasserstoff oder Depolarisation durch oxydierende Agenzien eintreten.

Als Anode gehen aber nicht alle Metalle nach dem Faraday'schen Gesetz in Lösung, Metalle, welche anodisch nicht in Lösung gehen, bezeichnen wir als unangreifbar, an solchen Metallen

Tabelle I (nach Foerster, Elektrochem.).

Gemessene Elektrode	Ionenkonz.	ε_n	ε_0
Mg/1,0-n-MgSO	0,13	—1,72	
Mn/1,0-n-MnSO		—1,089	
Zn/1,0-ZnSO	0,11	—0,796	—0,758 0,002 (25)
Cd/1,0-n-CdSO	0,11	—0,426	—0,399 0,001 (25)
Tl/0,11-n-TlSO	0,065	—0,396	—0,32
Fe/1,0-n-FeSO	0,12	—0,46	—0,43
Co/1,0-n-COSO	0,11	—0,32	—0,29
Ni/1,0-n-NiSO	0,11	—0,26	—0,23
Sn/1,0-n-SnSO		—0,190	—0,143
Pb/1,0-n-Pb(NO)	0,22	—0,148	—0,129
Bi/0,65-n-B(SiF)		0,295	
Cu/1,0-n-CuSO	0,11	0,307	0,34
Ag/0,5-n-AgNO	0,30	0,775	0,80
Au/Au/Cl			1,001

stellt sich dann ein anderer anodischer Vorgang ein, welcher in der Entladung von Anionen besteht. Solche Metalle bezeichnen wir als passiv. Geht ein Metall anodisch in Lösung, so weicht das während dieses Vorgangs gemessene Potential e' von dem theoretischen Metallpotential mehr oder weniger ab, und zwar ist die Abweichung immer nach edlerem Potential gelegen. Diese Abweichung bezeichnet man als die Polarisation. Bei aktivem Inlösunggehen ist die Größe dieser Polarisation im allgemeinen sehr klein und steigt bei Passivierung auf die Größenordnung von etwa 1 Volt an. Das anodische Verhalten eines Metalles kann durch die Stromdichte—Spannungskurve dargestellt werden, auf welcher wir das an der Anode gemessene Potential als Abszisse, die zu diesem Potential gehörige Stromdichte (Stromstärke dividiert durch Oberfläche) als Ordinate aufzeichnen. Belasten wir eine Eisen- oder Nickelanode nacheinander durch Steigerung des an die Zelle gelegten Potentials mit steigenden Stromdichten, so hat die St.-Sp.-Kurve im allgemeinen die Form der Fig. 1. Zunächst steigt die Stromstärke unter verschwindend kleiner Polarisation steil an. Erreicht die Stromdichte einen Wert von etwa 0,1—0,2 Amp., so tritt plötzlich bei demselben äußeren Potential eine starke Verminderung der Stromstärke unter Ansteigen der Polarisation auf ungefähr 1 Volt ein. Bei weiterer Steigerung des angelegten Potentials steigt die Stromstärke wieder steil an, jedoch ist der Vorgang jetzt ein anderer und besteht in der Entwicklung von Sauerstoff. In anderen Fällen, z. B. bei Zink und Kupfer, tritt nach dem Abfall der Stromstärke und Erhöhung der Polarisation keine Steigerung der Stromstärke mehr ein, das Potential steigt entsprechend dem angelegeten Potential unter verschwindend kleiner Steigerung der Stromstärke an (Fig. 2).

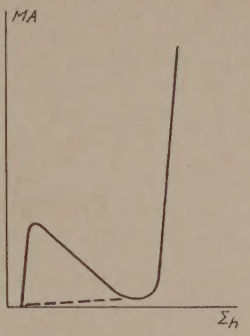


Fig. 1

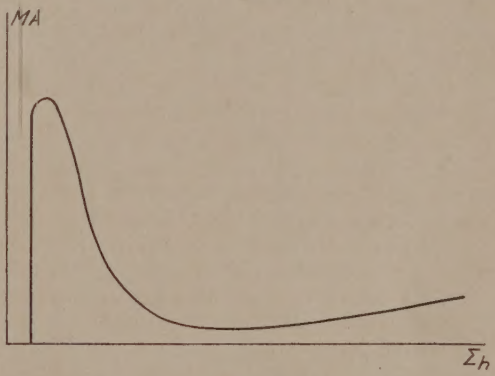


Fig. 2

Die vorliegende Aufgabe war also, diese Änderung im Verhalten zu erklären. Die Versuche zur Klärung dieser Verhältnisse gehen schon auf ungefähr 100 Jahre zurück. Es waren hauptsächlich zwei Anschauungen, deren eine, durch Schönbein vertreten, dahin ging, daß unter der Einwirkung der anodischen Stromdichte das Metall spontan einen edleren Charakter annimmt, eine Anschauung, welche dann von Hittorf als „anodischer Zwangszustand" charakterisiert wurde.

Die andere Meinung, die hauptsächlich von Faraday vertreten wurde, ging dahin, daß sich durch den Strom eine oxydische oder oxydähnliche Deckschicht ausbildet, an welcher eben dann ein anderer anodischer Vorgang eintritt, eine Ansicht, welche zu Anfang des Jahrhunderts hauptsächlich von Haber und seinen Schülern vertreten wurde.

Meine eigenen Versuche hatten mich zu der Auffassung geführt, daß eine direkte anodische

Bildung eines höherwertigen Metallions, welche zur Bildung einer derartigen Oxydschicht, z. B. beim Eisen, notwendig ist, nur bei sehr hohen Stromdichten möglich sein kann, da ein höherwertiges Inlösunggehen primär eine Änderung des Aufbaues der inlösunggehenden Metallschicht bedingt.

Als ausgezeichnet geeigneter Fall für entscheidende Versuche bot sich hier das anodische Verhalten des Thalliums, bei welchem das primäre Oxyd wasserlöslich ist. Bei der Aufnahme von St.-Sp.-Kurven in Natronlauge verschiedener Konzentration ergab sich hier das Bild der Fig. 3. In n/10 Natronlauge ergab sich, daß bis

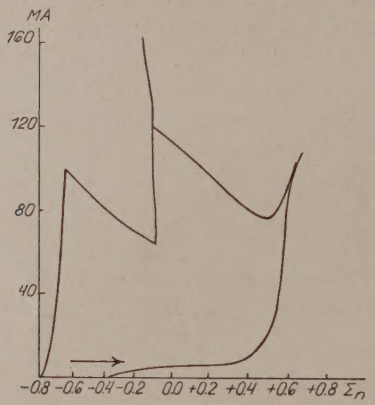


Fig. 3

zu den höchsten damals erreichten Stromdichten das Thallium aktiv ohne Passivitätserscheinungen in Lösung ging. Bei Verwendung von n Natronlauge trat bei Erreichung einer Stromdichte von 0,1 Ampere Passivierung, gekennzeichnet durch Veredelung des Potentials, um ca. 0,9 Volt ein. Die Elektrode bedeckte sich mit einer braunen Schicht, wobei die Stromstärke trotz Steigerung des angelegten Potentials konstant blieb, bis ein zweiter passiver Zustand erreicht war, wobei unter weiterer Steigerung der Stromstärke Sauerstoffentwicklung an der Elektrode eintrat. Die Natur des ersten passiven Zustandes konnte dahin aufgeklärt werden, daß während der Dauer dieses Zustands das Thallium zweiwertig in Lösung geht und daß das zweiwertig in Lösung gegangene Thallium sofort in Thalloionen und Thalliionen gespalten wird. Letztere hydrolysieren zu Thallium-III-Oxyd. Dieses bildet eine oxydische Deckschicht, an welcher dann der zweite passive Zustand (Sauerstoffentwicklung) eintritt. Den Schlüssel zu dem primären Verhalten bot nun die Tatsache, daß in n Zehntel Natronlauge keine Passivierung eintrat, während sie in der normalen Natronlauge schon bei einer verhältnismäßig kleinen Stromdichte eintrat. Bedenkt man, daß die Löslichkeit des Thallium-I-Hydroxyds eine verhältnismäßig kleine ist, so muß sie nach den Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung durch die Anwesenheit von OH-Ionen verringert werden. So ergibt sich die natürliche Erklärung der Erscheinung dahin, daß durch die verringerte Löslichkeit des Thallium-I-Hydroxyds in n Natronlauge sich primär eine Deckschicht von Thallium-I-Hydroxyd bildet. Dadurch steigt die Stromdichte an den freigebliebenen Stellen des Metalls bis zu einem Wert, bei welchem nach meiner elektronentheoretischen Annahme ein höherwertiges Inlösunggehen des Metalls eintreten muß.

Hierdurch war prinzipiell wenigstens in einem Fall festgestellt, daß die erste Phase der Passivierung in einer Bedeckung mit einer festen Abscheidung einer Verbindung des primär inlösunggehenden Ions besteht. Erst 1922 fand ich den Weg, diese Grundvorstellung auch für beliebige Metalle prüfen zu können. Während man bisher bei Untersuchung von Passivitätserscheinungen durch die St.-Sp.-Kurve so verfuhr, daß man das an die Zelle angelegte Potential dauernd steigerte, verfuhr ich bei einem Versuch der kinematographischen Aufnahme der Erscheinungen an Eisen so, daß ich gleich ein so hohes Potential anlegte, daß nach den Erfahrungen der St.-Sp.-Kurven momentan Passivierung hätte eintreten müssen. Dies war aber nicht der Fall, sondern es dauerte mehrere Sekunden, bis die Passivierung eintrat, außerdem sah man nach eingetretener Passivierung, kenntlich durch die Sauerstoffentwicklung, dicke Schlieren, welche nur durch das Auflösen der primären, löslichen Deckschicht entstanden sein konnten, herunterfallen.

Damit war der Weg zu einer rationellen Untersuchungsmethode gegeben. Um die Bildung der Deckschicht aus löslichem Metallsalz zu verfolgen, mußte jede Konzentrationsänderung in der Grenzschicht am Metall, die bei den bisher fast ausschließlich verwendeten hängenden Elektroden immer eintrat, vermieden werden. Dies geschah experimentell in einfacher Weise dadurch, daß man die Elektrode erstens horizontal lagerte und zweitens den Abfluß der auf der Elektrode sich bildenden salzgesättigten Flüssigkeitsschicht durch eine geeignete Vorrichtung verhinderte. Diese „geschützte Elek-

trode" kann in einfachster Weise, entsprechend Fig. 4, durch Überziehen eines Gummischlauchs, der über die Elektrode heraussteht und sie gleichzeitig an einen Kontakt andrückt, geschaffen werden. Die so vorbereitete geschützte Elektrode wird dann in einen geeigneten Elektrolyten mit einer möglichst unpolarisierbaren Elektrode als Kathode zu einer Kette zusammengestellt, an welche mit Hilfe einer Potentiometerschaltung beliebige Spannungen angelegt werden können. An Stelle der ohne Berücksichtigung der Zeit aufgenommenen St.-Sp.-Kurven tritt nun eine Schar von Stromzeitkurven, welche jeweils bei konstanter angelegter Spannung aufgenommen werden. Es zeigte sich, daß durch diesen Kunstgriff Resultate erhalten wurden, welche einen früher bei derartigen Untersuchungen nie erreichten Grad von Reproduktionsfähigkeit hatten. Den prinzipiellen Unterschied zeigt die Fig. 5, wo das Kurvenpaar C und B die Resultate bei Untersuchung der geschützten Elektrode brachte. Die durch strichlierte Linien verbundenen Punkte entsprechen jeweils dem Anfangs- und Endzustand der Elektrode, die angeschriebene Zeit in Sekunden ist die „Passivierungszeit", d. i. die Zeit, welche vom Beginn des Versuchs bis zur eingetretenen Passivierung verfließt. Fig. 6 zeigt den Zeitverlauf eines derartigen Einzelversuchs, der rasche Abfall der Stromstärke, welcher für die Passivierung charakteristisch ist, läßt sich mit der Stoppuhr außerordentlich genau feststellen, für schnelle Passi-

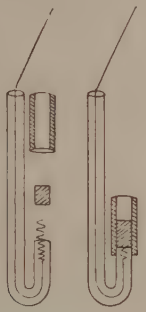


Fig. 4

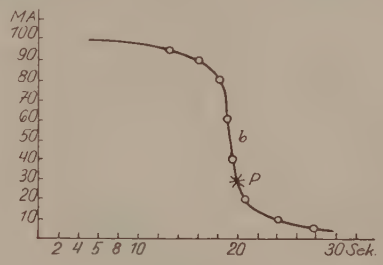


Fig. 6

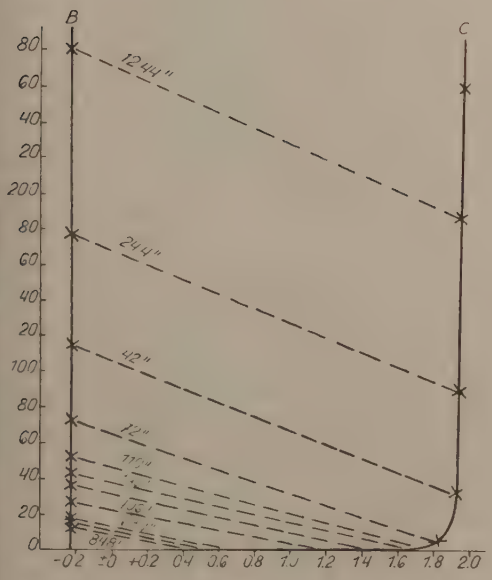


Fig. 5

vierungen, unter einer Sekunde, wird die Stromzeitkurve mit Hilfe des Oszillographen aufgenommen.

Theorie der Bedeckungspassivierung.

Für die Bedeckung einer Metalloberfläche, an welcher sich ein aus dem in Lösung gegangenen Ion sich bildendes Salz fest abscheidet, läßt sich rein theoretisch ein Gesetz über den Zusammenhang zwischen Zeit und Stromstärke (Flächenbedeckungsgesetz) ableiten[2]). Dieses Gesetz ergibt sich als Gleichung

$$t = C - A\left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2 \cdot 3}{i_0}\log\frac{i_0 - i}{i}\right), \qquad (4)$$

wo, entsprechend Gleichung

$$C = \frac{s\,\delta}{\varkappa\, u}\left(\frac{i_0}{F_0}\right); \quad A = \frac{s\,\delta^2}{\varkappa\, k\, u\, W_0} \qquad (5 \text{ und } 6)$$

die Konstanten C und A folgende Bedeutung haben: Die Konstante C entspricht der Zeit, die wir als Passivierungszeit bezeichnet haben, die Konstante A kann durch Berechnung der unter der Klammer stehenden Funktionen (ent-

[2]) Die Ableitung siehe Buch, S. 12ff.

weder zahlenmäßig oder durch Auftragen der Funktion mit der Zeit) bestimmt werden. Diese Gleichung ergibt theoretisch genau die Kurvenform, welche nach Fig. 6 für den Zusammenhang zwischen Zeit und Stromstärke gilt. Aus den Konstanten A und C kann die Leitfähigkeit in der Elektrolytschicht über der Anode berechnet werden, wenn das spezifische Gewicht des Deckschicht bildenden Salzes bekannt ist. Bei Eisen und Kupfer im schwefelsauren Elektrolyten ergab sich diese Leitfähigkeit unter der Annahme, daß die Deckschicht von dem normalen kristallwasserhaltigen Sulfat gebildet wird, zahlenmäßig übereinstimmend mit der Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung des betreffenden Sulfats. Damit war indirekt der Beweis geliefert, daß diese Deckschicht höchstwahrscheinlich aus dem kristallwasserhaltigen Sulfat besteht. Die Überlegung, daß alle derartigen Sulfate stark doppelbrechend sind, ermöglichte auch den direkten optischen Nachweis durch die Anwendung eines Reflexions-Polarisationsmikroskops, in welchem die Bedeckung durch das Wachstum der doppelbrechenden Kristalle visuell verfolgt und sogar kinematographisch aufgenommen werden konnte. Fig. 7 zeigt die Bedeckung einer Eisenelektrode in schwefelsaurer Lösung in verschiedenen Stadien. Diese primäre Bedeckung mit kristallisiertem Sulfat konnte für Eisen, Kupfer, Kadmium, Zink in Schwefelsäure beobachtet werden. Gleichzeitig konnte rechnerisch für alle diese Metalle die Gültigkeit des Flächenbedeckungsgesetzes nachgewiesen werden.

Das i_0-t_p-Gesetz.

Eine für die weitere Aufklärung der Erscheinungen besonders wichtige Beziehung konnte aus der Gleichung (5) für die Konstante C abgeleitet werden. In dieser Gleichung sind alle Größen bis auf die Größe δ, die Schichtdicke, von der Anfangsstromstärke unabhängig. Für den Zusammenhang zwischen Anfangsstromstärke und Schichtdicke kann folgende Überlegung angestellt werden. Für den Zusammenhang zwischen der Größe von Kristallen und der Übersättigung der Lösung, aus welcher sie sich abscheiden, gelten qualitativ folgende Überlegungen, welche wohl zuerst von P. P. von Weimarn angestellt wurden und die sich in folgenden Sätzen wiedergeben lassen.

Fig. 7a

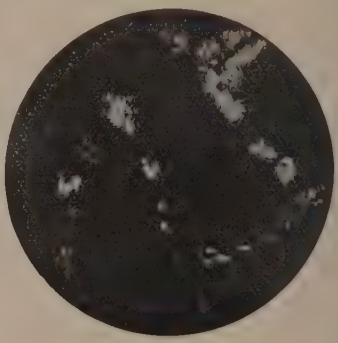


Fig. 7b

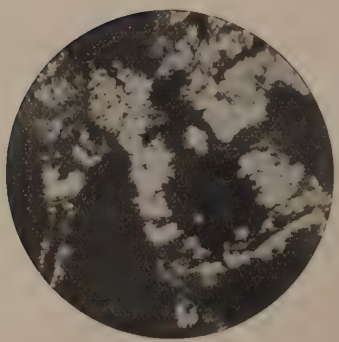


Fig. 7c

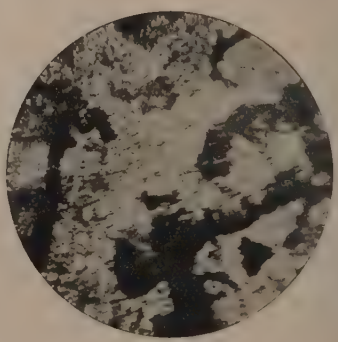


Fig. 7d

Erstens, je größer die Übersättigung ist, desto größer ist die Keimbildungszahl und desto kleiner sind die auftretenden Kristalle.

Zweitens, mit Sinken der Übersättigung sinkt die Keimbildungszahl und steigt die Größe der Kristalle, weil die wenigen ausgeschiedenen Keime aus der übersättigten Lösung weiterwachsen. Ist drittens die Übersättigung sehr klein, so überwiegt die Wachstumsgeschwindigkeit die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr stark, die vorhandenen Keime wachsen zu großen Kristallen an. Wenden wir diese Überlegung auf den Fall der Deckschichtbildung bei der Passivierung an, so ist es klar, daß die Konzentration der Lösung an der Anode der Stromdichte proportional ist. Je größer die Stromdichte, desto größer also die Übersättigung, je kleiner die Stromdichte, desto kleiner die Übersättigung. Daraus ergibt sich, daß die annähernd konstante Schichtdicke, mit welcher die Deckschicht aufwächst, um so kleiner ist, je größer die Stromdichte ist, ein Zusammenhang, den wir durch die Gleichung

$$\delta = a \left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-m} \qquad (7)$$

ausdrücken können. Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung (5) erhalten wir Gleichung

$$C = t_p = \frac{s\,a}{\varkappa\,u} \left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-(1+m)} = B \left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n} \qquad (8)$$

in logarithmischer Schreibweise

$$\log t\,p = \log B - n \log \frac{i_0}{F_0}, \qquad (9)$$

d. h., tragen wir den Zusammenhang zwischen i_0 und t_p in doppelt logarithmischem Koordinatensystem auf, so müssen wir bei Gültigkeit dieses Gesetzes gerade Linien erhalten. Dies ist, wie Fig. 8 zeigt, für die verschiedensten Metalle im weitesten Umfang der Fall, so daß auch diese Beziehung als verläßliche Grundlage für die weiteren Untersuchungen zu betrachten ist. Die besondere Wichtigkeit dieser Beziehungen erhellt aus folgendem. Durch geeignete Vorbereitungen gelingt es in manchen Fällen, die Metalloberfläche für derartige Versuche völlig frei von jeder Deckschicht zu erhalten. In diesem Fall kann also aus dem Verlauf der Kurven die Konstante in der Gleichung (8) einwandfrei bestimmt werden, sie entspricht der Passivierungszeit für die Stromdichte von 1 Ampere pro qcm und ergibt sich dadurch als der Schnittpunkt der Kurven mit der Zeitkoordinate für die Stromdichte von 1 Ampere pro qcm. Zeigt nun dasselbe Metall in einem Elektrolyten mit demselben Anion für die gleiche Stromdichte eine

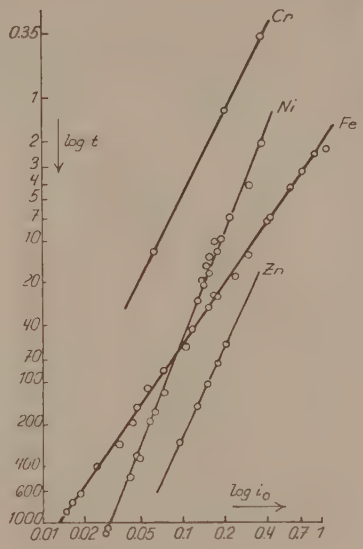


Fig. 8

kürzere Passivierungszeit, so kann dies nur daran liegen, daß in diesem Falle nicht die gesamte Oberfläche frei vorliegt, sondern daß sie zum Teil schon von Natur aus durch eine Deckschicht abgedeckt ist. Darüber hinaus ergibt die Gleichung (8) die Möglichkeit, die in diesem Fall vorhandene freie Metalloberfläche zu berechnen, wofür sich die folgenden Gleichungen

$$F_0 - F = \sqrt[n]{\frac{B}{t\,p}}\; i_0^{-n}; \qquad (9 \text{ und } 10)$$

$$\log (F_0 - F) = \frac{\log B - \log t\,p - n \log i_0}{n}$$

ergeben.

Durch die Anwendung dieser Gleichungen konnte eine der rätselhaftesten Passivitätserscheinungen aufgeklärt werden, die praktisch in folgendem besteht. Untersucht man das Passivierungsverhalten von Eisen in einer Lösung von Natriumsulfat nach diesen Methoden, so findet man eine ungeheure Abhängigkeit der Passivierungszeit von der Dauer der stromlosen Berührung der Elektrode mit dem Elektrolyten, die wir als Rastzeit bezeichnen. In der Tabelle II sind entsprechende Zahlen aus einer Arbeit mit Machu zusammengestellt. In der ersten Spalte steht die Rastzeit, in der zweiten die Anfangsstromdichte, in der dritten die aus der Passivierungszeit berechnete freie Oberfläche des Eisens und in der 5. Spalte die nach einem anderen Verfahren direkt ausgemessene freie Oberfläche.

Tabelle II.

Rastzeit in Minuten	Anfangsstromstärke i_0/qcm Amp.	Passivierungszeit t_p in Sek.	$F_0 - F$ berechnet aus $t_p = B\left(\frac{i_0}{F_0 - F}\right)^{-n}$	$F_0 - F$ ausgemessen	Anmerkung
0	0,0253	0,087	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	—	00 Scheibe 1 norm. Na_2SO_4
5	0,0485	15,0	0,14	0,16	00 Scheibe 0,1 Na_2SO_4
10	0,0359	180,0	0,465	0,42	00 Scheibe 0,1 Na_2SO_4
30	0,0837	170,0	0,822	0,74	00 Scheibe 0,1 Na_2SO_4

Während zur Zeit 0 die Passivierungszeit unter ein Zehntelsekunde beträgt, steigt sie unter gleichzeitigem Ansteigen der Stromstärke nach 30 Minuten auf das ungefähr zweitausendfache an, die freie Oberfläche steigt in der gleichen Zeit von ungefähr 1 Tausendstel qcm auf 0,8 qcm. Die freigelegten Teile werden bei dem Passivierungsversuch stark korrodiert. Fig. 9 gibt die Ansicht derartiger Elektroden nach verschiedenen Rastzeiten, wo die noch bedeckten Teile absolut blank erscheinen, während die abgedeckten Teile stark korrodiert sind. Durch Ausmessen dieser Flächen sind die Zahlen der Spalte 6 erhalten. Werden die Zahlen, die sich für die freie Fläche nach

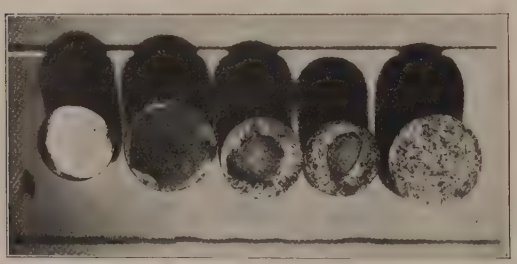


Fig. 9

drei Methoden ergeben, mit der Rastzeit aufgetragen, so ergibt sich eine logarithmische Kurve für den Zeitverlauf dieser Erscheinungen.

Nach den Versuchen von U. R. Evans, Freundlich, Patscheke und Zocher u. a. war einwandfrei festgestellt worden, daß das Eisen in natürlichem Zustand an der Luft mit einer Oxyd- oder Hydroxydschicht bedeckt ist. Bei Versuchen in Schwefelsäure wird diese Oxydschicht durch einen anodischen Stromstoß abgestoßen, was zuerst von U. R. Evans gezeigt wurde, oder löst sich beim Verweilen in Schwefelsäure sehr rasch auf, so daß man in Schwefelsäure tatsächlich die Passivierungserscheinungen an einer freien Eisenoberfläche beobachtet. In einer Natriumsulfatlösung ist aber eine direkte Auflösung der Oxydschicht wohl kaum zu erwarten. Infolgedessen mißt man auch gleich nach dem Eintauchen in den Elektrolyten das Verhalten der mit der Oxydschicht bedeckten Elektrode, aus welchem die wichtige Tatsache hervorgeht, daß die Oxydschicht nicht vollständig dicht ist, sondern das Metall in einem Ausmaß von ungefähr ein Tausendstel der Oberfläche freiläßt, was nur so zu erklären ist, daß die Oxydschicht Poren enthält. Wie geht nun beim Rasten in der Lösung die Entfernung der Oxydschicht vor sich? Zunächst tritt zweifellos eine gewisse Quellung der Oxydschicht ein. Nach neueren Versuchen von U. R. Evans und seinen Mitarbeitern, welche die Dicke einer künstlich erzeugten Oxydschicht durch den Stromverbrauch für ihre Reduktion in guter Übereinstimmung mit Resultaten anderweitiger Messungen gefunden haben, erscheint es nun sehr wahrscheinlich, daß in unserem Falle die Entfernung der Oxydschicht so vor sich geht, daß sie, da ja die Oxydschicht die Kathode eines Lokalstroms bildet, zunächst kathodisch reduziert und dadurch in eine leicht lösliche oder durch einen Stromstoß leicht entfernbare Form umgewandelt wird.

Die Abhängigkeit der Passivierungszeit von der Löslichkeit des entstehenden Decksalzes.

Es ist klar, daß die Konstante B des i_0-t_p-Gesetzes in erster Linie von der Löslichkeit des entstehenden Decksalzes abhängt. So erhalten wir für Eisen, Kupfer und Zink in schwefelsaurer Lösung ungefähr dieselbe Konstante B. Untersucht man das Verhalten in Schwefelsäure stei-

gender Konzentration, so nimmt die Konstante B entsprechend der Löslichkeitsbeeinflussung des Salzes ab. Während in Schwefelsäure die Konstante B bei Eisen etwa 2 beträgt, ist sie für Blei ungefähr 0,04.

Tiefenbedeckungsgesetz.

Bei den Versuchen über die freie Oberfläche einer Eisenelektrode wurde schon erwähnt, daß die das Eisen bedeckende Oxydschicht immer Poren im Ausmaß von ungefähr 1 Tausendstel qcm auf den qcm besitzt. Auch bei der anodischen Passivierung bemerken wir immer, daß die Stromstärke niemals, wie dies das Flächengesetz verlangen würde, auf Null herabgeht, und ebenso bemerken wir, daß die Konstante A, deren Konstanz durch den geradlinigen Verlauf der Auftragung der Bedeckungsfunktion mit der Zeit ergibt, gegen Ende der Bedeckung ihre Gültigkeit verliert. Das Tempo der Passivierung verlangsamt sich gegen Ende, es muß daher gegen Ende der Bedeckung ein anderer Vorgang für den Zeitverlauf der Erscheinung maßgebend sein. Überlegt man theoretisch, worin diese Änderung bestehen kann, so kann nach Erreichung einer gewissen sehr kleinen freien Fläche das weitere Wachstum der Schicht so vor sich gehen, daß die dann sehr kleine freie Fläche $F_0 - F = F_0'$ konstant erhalten bleibt und daß das weitere Wachstum der Schicht in einer Vergrößerung der Dicke der Schicht besteht. Die theoretische Ableitung[3]) ergibt hierfür eine Gesetzmäßigkeit entsprechend

$$t_2 - t_1 = B' \left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right). \qquad (10)$$

Nach dieser Gleichung (10) müßte also die Funktion i^{-2} mit der Zeit aufgetragen eine gerade Linie ergeben. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt Fig. 10 für das Verhalten des Bleis in Akkumulatorensäure. Die eine Kurve 1 entspricht der oszillographisch aufgenommenen Stromzeitkurve. Die zweite Kurve entspricht der Auftragung der Funktion des Flächenbedeckungsgesetzes mit der Zeit und die dritte Kurve der Auftragung der Funktion i^{-2} ebenfalls mit der Zeit. Man sieht ohne weiteres, daß die Flächenbedeckungsfunktion geradlinig bis etwa 0,08 Sekunden verläuft und dann stark abbiegt. Von diesem Zeitmoment ab verläuft die Kurve von i^{-2} wieder mit der Zeit, was für die Gültigkeit des Gesetzes beweisend ist. Dieselbe Erscheinung wurde bei

[3]) Ableitung siehe Buch, S. 40ff.

Fig. 10

Kupfer, Zink, Aluminium und anderen Metallen beobachtet. Allgemein läßt sich sagen, daß unterhalb einer Gesamtporenfläche von ungefähr 1 Tausendstel qcm pro qcm nicht mehr das Flächenbedeckungsgesetz, sondern das Tiefenbedeckungsgesetz gilt, was bisher für alle untersuchten Fälle bei Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Chrom, Aluminium und anderen Metallen gilt.

Die Polarisationserscheinungen bei anodischer Passivierung.

Wie in der Einleitung, S. 151, bemerkt, war das Maß für das Eintreten einer Passivierung früher allgemein die Änderung des Potentials der untersuchten Metallelektrode, während bei den hier geschilderten Untersuchungen der Abfall der Stromstärke bei der Passivierung benutzt wird. Die Beziehung zwischen Anstieg der Polarisation und Abfall der Stromstärke ist folgende: Nach den theoretischen Grundlagen für das Flächenbedeckungsgesetz ist während der Bedeckung der Polarisationszustand des Metalls konstant, der Abfall der Stromstärke findet dadurch statt, daß durch das Anwachsen der Deckschicht der Widerstand durch Verkleinerung der dem Strom zur Verfügung stehenden Fläche steigt. Bei Messung des Potentials der Elektrode nach einer beliebigen Methode wird nun der Spannungsabfall vom Metall bis zum Ende der Deckschicht mit gemessen, er beträgt $i \cdot w_p$, wo i die Stromstärke, w_p den Widerstand in den freigebliebenen Stellen der Deckschicht, die wir als Poren bezeichnen,

bedeutet. Die Richtigkeit dieser Deutung geht einmal aus der Gültigkeit des Flächenbedeckungsgesetzes hervor, sie konnte aber auch direkt experimentell dadurch bewiesen werden, daß man mit einer geeigneten Versuchsanordnung den Widerstand während der Passivierung mit Wechselstrom maß. Für diese neu aufgefundene Art der Polarisation wurde der Ausdruck „Bedeckungspolarisation" vorgeschlagen, ihre Größenordnung ist bei weitgehender Bedeckung etwa 1 Volt und entspricht einem Widerstand in den Poren in der Größenordnung von ~1000 Ohm.

Einfluß der äußeren Bedingungen auf die Passivitätserscheinungen.

Die klaren und einfachen Bedeckungsgesetze konnten, wie oben ausgeführt, nur mit Hilfe der Konstruktion der geschützten Elektrode ermittelt werden. Bei den praktisch verwendeten Elektrolysenanordnungen geht man nun in gerade entgegengesetzter Weise vor, man benutzt senkrecht stehende Elektroden, man vermehrt die Konvektion an den Elektroden durch Rührung, kurz man sucht die Anhäufung der Elektrolysenprodukte an der Anode nach Möglichkeit zu vermeiden. Wie beeinflußt dies nun die Bedingungen der Passivierungserscheinungen?

An der Grenzfläche Lösung—Metall bildet sich auf alle Fälle eine an dem Salz des in Lösung gehenden Ions gesättigte Lösung aus. Während nun an der geschützten Elektrode eine Wegführung von Metallionen nur durch die natürliche Diffusion, welche in den meisten Fällen völlig zu vernachlässigen ist, und die elektrolytische Überführung eintritt, tritt an einer nicht geschützten Elektrode eine starke Konvektion ein, welche an den Schlieren konzentrierter Salzlösung, welche von einer derartigen Elektrode herabsinken, leicht zu erkennen ist. Rührung des Elektrolyten vergrößert natürlich noch die durch Konvektion und Diffusion weggeführte Salzmenge. Es bleibt also in der Grenzschicht der Lösung nicht die gesamte Salzmenge, die der Gleichung des Flächenbedeckungsgesetzes zugrunde liegt, zurück sondern diese Menge ist um eine Größe $K'dt$ kleiner, wo K' der durch Diffusion aus der Grenzschicht in der Zeiteinheit entfernten Menge des gebildeten Metallsalzes entspricht. Die sich möglicherweise abscheidende Menge festen Salzes ist also gegeben durch die Gleichung

$$dm = K\,u\,i\,dt - K'dt. \qquad (11)$$

Man sieht nun ohne weiteres, daß es zur Bildung einer Deckschicht nicht kommen kann, wenn die Zahlengröße $K'dt > K\,u\,i\,dt$. Eine Passivierung kann nur dann eintreten, wenn $K\,u\,i\,dt > K'dt$. Jede Konvektion muß die Passivierungszeit im Vergleich zu der bei der geschützten Elektrode beobachteten verlängern. Das Resultat einer experimentellen Prüfung ist in Fig. 11 enthalten. Hier

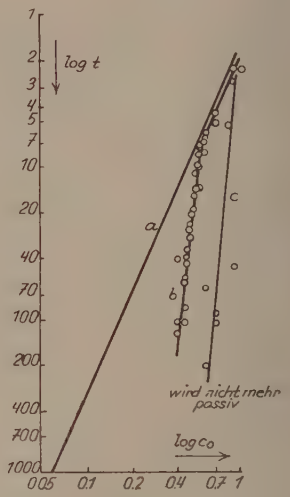


Fig. 11

sind in doppelt logarithmischem System die Anfangsstromstärken und Passivierungszeiten für verschiedene Fälle eingetragen. Und zwar bezieht sich die Kurve *A* auf eine geschützte Elektrode, die Kurve *B* auf eine hängende Elektrode und die Kurve *C* auf eine rotierende und daher stark gerührte Elektrode. Bei der hängenden Elektrode ist die Passivierungszeit bis zu einer Stromstärke von etwa 0,45 Ampere praktisch der geschützten Elektrode gleich, aber schon bei einer Stromdichte von 0,4 Ampere steigt die Passivierungszeit auf 150 Sekunden, bei kleinerer Stromdichte tritt überhaupt keine Passivierung mehr ein. Noch stärker ist dies bei der rotierenden Elektrode ausgeprägt, wo nur der Punkt für etwa 0,7 Ampere mit dem Wert für die geschützte Elektrode übereinstimmt und schon bei 0,68 Ampere die Passivierungszeit auf 200 Sekunden gestiegen ist. Diese Erscheinungen waren die Ursache von den vielen Mißverständnissen über Passivitätserscheinungen. Die Tatsache, daß bei hohen Stromdichten die Passivierung praktisch momentan eintrat, führte zu dem mißverstandenen Begriff der „passivierenden Stromstärke".

Ein kurzes Wort sei noch über die bei der Passivierung häufig beobachteten periodischen

Erscheinungen gesagt. Ist an einer hängenden Elektrode die Stromdichte so groß, daß Bedeckungspassivierung eintritt, so ist nach eingetretener Passivierung die Stromstärke klein, die Deckschicht kann sich wieder auflösen, wodurch wieder ein Ansteigen der Stromstärke auf den ursprünglichen Wert eintritt. Diese Deutung der periodischen anodischen Erscheinungen hat schon Küster für den Fall des anodischen Verhaltens von Polysulfidlösungen an Platinanoden gefunden.

Passivität und Wertigkeit der Metalle.

Metalle, wie Zink, Kupfer, Kadmium, Aluminium u. a., welche chemisch mit einer Wertigkeit auftreten, ergeben nach Passivierung eine nichtleitende Deckschicht, welche bei manchen Metallen, z. B. Aluminium, ausgezeichnet isolierende Eigenschaften hat (Sperrelektroden). Metalle, welche chemisch mit verschiedenen Wertigkeiten auftreten, zeigen im passiven Zustand ein anderes Verhalten, sie gehen entweder in passivem Zustand mit höherer Wertigkeit in Lösung oder es bildet sich in passivem Zustand eine leitende Deckschicht aus, an welcher dann Sauerstoffentwicklung auftritt.

Wie am Beispiel des Verhaltens des Thalliums weiter oben gezeigt, tritt das höherwertige Inlösunggehen immer erst dann ein, wenn die primäre Passivierung durch Salzbedeckung vollendet ist. In den Poren steigt dann die Stromdichte auf Werte in der Größenordnung von etwa 100 Ampere pro qcm. Diese Steigerung der Stromdichte bewirkt nun, daß das Metall mit höherer Wertigkeit in Lösung geht. Das Potential, mit welchem ein Metall reversibel mit höherer Wertigkeit in Lösung geht, läßt sich nach der Luther'schen Regel berechnen. In Tabelle III sind für eine Reihe von Metallen die reversiblen Potentiale für das Inlösunggehen mit höheren Wertigkeitsstufen berechnet und mit den von verschiedenen Forschern gefundenen Potentialen für höherwertiges Inlösunggehen zusammengestellt. Man sieht ohne weiteres, daß die Differenz zwischen dem gemessenen und theoretischen Potential ungefähr 1 Volt beträgt, dieses ist aber gerade der Wert der Deckschichtenpolarisation, welcher nach den obigen Ausführungen zu dem theoretischen Potential des Inlösunggehens zuzuaddieren ist. Das Verhalten beim höherwertigen Inlösunggehen hängt nun davon ab, wie das höherwertige in Lösung gehende Metallion hydrolysiert. Hydrolysiert es zu einer löslichen Verbindung, wie dies z. B. bei Chrom, das sechswertig zu Chromsäure hydrolysiert, oder Eisen in konzentrierter Natronlauge, wo das sechswertig in Lösung gehende Eisen zu Eisensäure hydrolysiert, oder Mangan, das sechswertig zu Mangansäure hydrolysiert, oder Blei in konzentrierter Schwefelsäure, wo das vierwertige Blei zu Bleisäure hydrolysiert, der Fall ist, so geht das Metall in passivem Zustand dauernd höherwertig in Lösung. Hydrolysiert das höherwertig in Lösung gehende Metallion, wie dies bei Eisen in Säuren, Nickel in Säuren, Blei in Säuren der Fall ist, zu einem mehrwertigen Oxyd, so wird die primär gebildete Salzdeckschicht durch eine in den meisten Fällen besser leitende Oxydschicht aus höherwertigem Oxyd ersetzt, an welcher dann bei weiteren Steigerungen der Stromstärke in Sauerstoffsäuren der Vorgang der Sauerstoffentwicklung eintritt. Das höherwertige Inlösunggehen ist an das Vorhandensein der extrem hohen Stromdichte in den Poren der Deckschicht geknüpft. Dies bestätigt, wenn auch modifiziert,

Tabelle III.

Metall	Wertigkeitsstufen			ε_h Metall → hochwertig		
				berechnet	gefunden	Differenz
Pb	Pb → Pb^{++}	Pb^{++} → Pb^{++++}		Pb → Pb^{++++}	+ 2,0	+ 1,2
	— 0,13	+ 1,8		+ 0,8		
Cr	Cr → Cr^{++}	Cr^{++} → Cr^{+++}	Cr^{+++} → Cr^{++++++}[1])	Cr → Cr^{++++++}	+ 1,3[2])	+ 0,9
	— 0,56	— 0,41	+ 1,3	+ 0,4		
Cr	Cr → Cr^{++}	Cr^{++} → Cr^{++}		Cr → Cr^{+++}	— 0,25[2])	+ 0,26
	— 0,56	— 0,41		— 0,51		
Fe	Fe → Fe^{++}	Fe^{++} → Fe^{++}		Fe → Fe^{+++}	+ 0,8	+ 0,84
	— 0,44	+ 0,75		— 0,04		
Fe	Fe → Fe^{++}	Fe^{++} → Fe^{+++}	Fe^{+++} → Fe^{++++++}	Fe → Fe^{++++++}[3])	+ 0,65	+ 0,78
	— 0,86	— 0,69	— 0,13	— 0,13		
Ni	Ni → Ni^{++}	Ni → Ni^{+++}		Ni → Ni^{+++}	+ 1,5	+ 1,5
	— 0,25	+ 0,49		0,0		
Co	Co → Co^{++}	Co^{++} → Co^{+++}		Co → Co^{+++}	+ 1,6[4])	+ 0,9
	— 0,255	+ 1,79		+ 0,7		

die Anschauungen von Schönbein über den passiven Zustand, welche von Hittorf dahin präzisiert wurde, daß der passive Zustand des Metalls ein Zwangszustand sei, was natürlich nur für die Fälle höherwertigen Inlösunggehens gilt. Diesem „Zwangszustand" habe ich folgende Deutung gegeben. Das chemische Verhalten (die Wertigkeit) eines Metalls ist bestimmt durch die Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale. Unter dem Einfluß der extrem hohen Stromdichte in der in Lösung gehenden Grenzfläche des Metalls können nun ein oder mehrere Elektronen aus der nächsten Schale in die äußerste Schale übertreten, das Metall besteht dann in seiner äußersten Schicht aus höherwertigen Ionen, welche dann nach der Luther'schen Regel mit einem bestimmten Potential in Lösung gehen. Dieser Zustand der Metalloberfläche ist aber instabil und an das Vorhandensein der hohen Stromdichte in den Poren geknüpft.

Das Verhalten von Metallen gegenüber Elektrolyten (Potentialeinstellung, Korrosion und Korrosionspassivität).

Daß die Auflösung eines Metalls in Säuren ein elektrochemisches Geschehen sei, bei welchem das Metall an einer Stelle als Anode, an einer anderen Stelle als Kathode eines galvanischen Stroms, den man als Lokalstrom bezeichnet, fungiert, hat schon vor hundert Jahren De la Rive an Beispielen des Verhaltens von Zink verschiedenen Reinheitsgrades gegenüber Schwefelsäure gezeigt. In neuerer Zeit hat dann besonders Palmaer diese „Lokalstromtheorie" der Korrosion experimentell und theoretisch ausgebaut, es gelang ihm, eine Reihe von Korrosionserscheinungen durch Säuren unter Wasserstoffentwicklung durch eine Gleichung für den Lokalstrom

$$i_L = \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{me}}{w} \qquad (12)$$

darzustellen, wo ε_{me} das Potential des Metalls, ε_h die Überspannung des Wasserstoffs an den Lokalkathoden und w die reziproke Größe der Leitfähigkeit der nebeneinander geschalteten Lokalelemente bedeutet. Diese Gleichung konnte besonders für stationäre Zustände gut verifiziert werden und bildet die Grundlage für alle weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet. Nachdem durch die im ersten Teil geschilderten Arbeiten der Einfluß der Stromdichte auf die anodischen Erscheinungen klargestellt war, trat natürlich die Frage der Anwendung dieser Feststellungen auf die Erscheinungen der Lokalelemente auf, welche im nachstehenden geschildert wird.

Die Ableitung läßt sich am einfachsten für den Fall geben, daß ein mit Deckschicht versehenes Metall durch Lokalströme so in Lösung geht, wo die in den Poren der Deckschicht befindlichen freien Metallflächen als Lokalanoden in Lösung gehen und die kathodische Entwicklung des Wasserstoffs an den Poren benachbarten Teilen der Deckschicht vor sich geht, wie dies in Fig. 12a dargestellt ist. In diesem Falle müssen

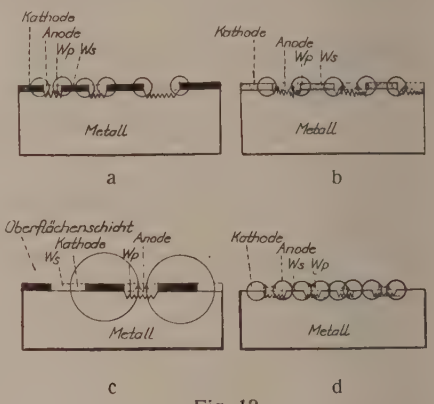


Fig. 12

wir, wie auf S. 157 ausgeführt, ein Potential messen, welches gegenüber dem Potential des Metalls selbst um den Betrag $i\,w_p$ verschoben ist. Wir können aber auch den gesamten Widerstand des Lokalelements in zwei Widerstände w_p und w_s teilen, wobei w_p den Widerstand zwischen der freien Metalloberfläche und dem Äquipotentialpunkt, w_s den Widerstand von diesem bis zurück zum Metall bedeutet. Wir kommen so zu der folgenden Modifikation der Palmaer'schen Gleichung

$$i_L = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{me}}{w_p + w_s}. \qquad (13)$$

Kombinieren wir diese mit dem Ausdruck für das gemessene Potential $e' = \varepsilon_{me} + i_e\, w_p$, so erhalten wir folgende Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_h - \varepsilon_{me}) \frac{w_p}{w_p + w_s} = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_h - \varepsilon_{me})\, K \qquad (14)$$

welche den Zusammenhang zwischen dem gemessenen Potential, dem Potential von Lokalstromanode und -kathode und den Widerstandsverhältnissen in der Grenzschicht darstellt. Es ist klar, daß diese Gleichung nicht nur für den Fall gilt, daß die Kathoden der Lokalströme sich auf der Deckschicht befinden; auch wenn diese kathodischen Stellen sich auf dem Metall be-

finden, muß diese Gleichung Gültigkeit haben. Solche Fälle sind in Fig. 12b, c und d schematisch dargestellt. Sie setzt sich aus zweierlei Größen zusammen, dem Anoden- und Kathodenpotential und dem Faktor

$$\frac{w_p}{w_p + w_s} = K,$$

welcher den Einfluß der Widerstandsverhältnisse bei einer Lokalstromelektrolyse darstellt. Das gemessene Potential e' kann man auch mit dem Ausdruck Mischpotential bezeichnen, welches schon früher für Potentiale von Elektroden, an welchen verschiedene Vorgänge vor sich gehen, benutzt worden war. Die Größe K stellt einen reinen Zahlenfaktor dar, welcher zwischen 0 und 1 sich bewegt. Ist w_s klein gegen w_p, so nähert er sich der 1, ist w_s groß gegen w_p, so nähert er sich 0. Die Gleichung (14) läßt sich in die folgende Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me}(1 - K) + \varepsilon_h K \qquad (15)$$

umformen, welche einen Überblick über das Verhalten von Metallen, welche unter der Wirkung eines Lokalstroms in Lösung gehen, gestattet. Betrachten wir die darin vorkommenden Größen, so ist ε_{me} prinzipiell gegeben durch die Nernstsche Gleichung für Metallpotentiale

$$\varepsilon_{me} = \varepsilon_0 + \frac{0{,}058}{n} \log Cme_n. \qquad (16)$$

Das Kathodenpotential ist gegeben durch die Überspannung des Wasserstoffes bei der herrschenden Lokalstromstärke, kann also im stationären Zustand als konstant betrachtet werden. Für den Einfluß dieser Potentiale gilt nun folgendes: ist an keiner Stelle des Metalles das Überspannungspotential des Wasserstoffs für sehr kleine Stromstärken edler als das sich einstellende Metallpotential, so wird kein Lokalstrom eintreten können. Gehen wir für diesen Fall auf die Grundgleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + i_e \cdot w_p$$

zurück, so wird für diesen Fall $i_e \cdot w_p = 0$, aber auch für sehr kleine Werte von i_L die Größe $i_L \cdot w_p$ annähernd gleich 0 werden. Das gemessene Potential muß also gleich dem Nernst'schen Potential sein, d. h. es muß sich auf die Konzentration der Metallionen konzentrationsrichtig einstellen.

Diese Überlegungen werden sehr schön bestätigt durch die Versuche von Mc Aulay und Spooner über die Potentialeinstellung von Kadmium in Kadmiumsalzlösung verschiedener Konzentration, wie sie in Fig. 13 dargestellt sind.

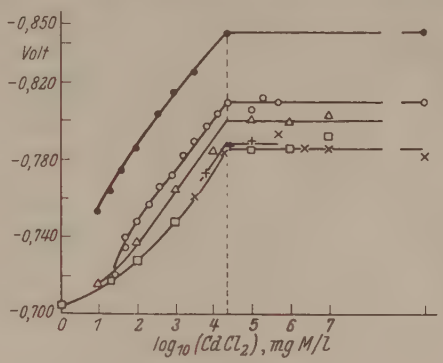


Fig. 13

Sie geben auch eine einwandfreie Erklärung der Tatsachen, daß auch in von vornherein kadmiumsalzfreier Lösung sich ein bestimmtes Potential einstellt. In der kadmiumsalzfreien Lösung ist das Nernst'sche Potential außerordentlich unedel und auf alle Fälle unedler als das Überspannungspotential des Wasserstoffs. Es wird also Kadmium unter Entwicklung von Wasserstoff beim Überspannungspotential in Lösung gehen, hierdurch wird das Kadmiumpotential edler und wird sich dem Überspannungspotential des Wasserstoffs nähern. Ist es diesem gleich geworden, so ist das sich einstellende Potential gegeben durch die Überspannung, die der außerordentlich kleinen Entwicklung von Wasserstoff entspricht, die Konzentration der Kadmiumionen stellt sich automatisch auf einen bestimmten Wert ein.

Die Richtigkeit dieser Überlegung zeigen auch neuere Versuche von C. Wagner und Wilhelm Traut, in welchen nachgewiesen wurde, daß das Potential eines in Lösung gehenden 4proz. Zinkamalgams gleich ist dem Überspannungspotential an einer reinen Quecksilberelektrode, an welcher in der Zeiteinheit die gleiche Wasserstoffmenge elektrolytisch entwickelt wurde.

Ist das Überspannungspotential des Wasserstoffs edler als das Metallpotential, so muß für die Potentialeinstellung Gleichung (12) und (13) gelten. Das gemessene Potential muß also von der Größe des Korrektionskoeffizienten K abhängen.

Für den Grenzfall, daß w_s klein ist gegen w_p, nähert sich der Korrektionskoeffizient K der Größe 1. In diesem Falle wird in dem Ausdruck für das gemessene Potential der erste Teil gleich 0, d. h. das gemessene Potential wird von der Konzentration der Metallionen unabhängig und entspricht lediglich dem Überspannungspotential des

Wasserstoffs. Diesem Fall entspricht nach den Versuchen von Bodforss das Potentialverhalten des Eisens, wobei das Potential bei Änderung der Konzentration von Wasserstoffionen mit der normalen Steigung von 0,058 für die Änderung des p_H um eine Zehnerpotenz sich ändert, während es von der Konzentration der Eisenionen unabhängig ist.

Ein besonders eigenartiges Verhalten zeigt nach Versuchen von Coloumbier das Nickel, wie aus den beiden Fig. 14a und b hervorgeht. In der ersten Figur ist das erreichte Endpotential der Nickelelektroden mit der Wasserstoffionenkonzentration ausgedrückt in p_H aufgetragen, in der zweiten ist es mit der Konzentration des Nickelsalzes aufgetragen als p_{Me} eingezeichnet. Bis zu einem Potential von —0,25 ist das Potential von der Konzentration der Nickelionen unabhängig und zeigt die normale Steigung einer Wasserstoffelektrode um 0,058 pro Zehnerpotenz. Erst unterhalb —0,25 werden die Potentiale von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig und zeigen mit der Änderung der Konzentration der Nickelionen die normale Steigerung um 0,03 Volt für eine Zehnerpotenz.

Nach dem oben Ausgeführten ist also bis zu einem p_H von ungefähr 2,5 die Wasserstoffüberspannung edler als das reversible Nickelpotential. Bei steigendem p_H, d. h. Verringerung der Wasserstoffkonzentration, wird die Wasserstoffüberspannung unedler als das Nickelpotential, so daß von hier ab die Nickelionenkonzentration potentialbestimmend wird. Interessant ist, daß nach diesen Messungen beim Eisen und Nickel oberhalb —0,25 K praktisch gleich 1 ist.

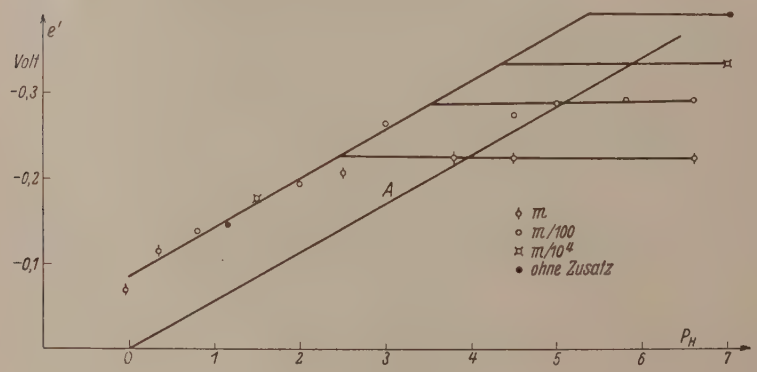


Fig. 14a

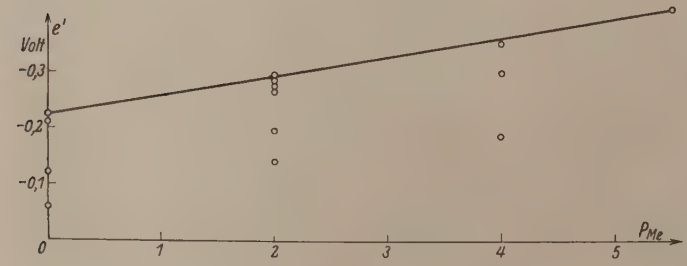


Fig. 14b

Die experimentelle Bestimmung von K.

Im Jahre 1927 untersuchten Thiel und Eckel das Verhalten einer Zinkelektrode in Säuren, wobei dieselbe gleichzeitig als Anode eines äußeren Stromes benutzt wurde. Nennt man den Lokalstrom i_L, den Lokalstrom bei Belastung mit äußerem Strom i_L und den äußeren Strom i_e, die aus der Wasserstoffentwicklung bestimmt werden, so ergab sich, daß eine Gleichung

$$i_L - i_{L_1} = i_L + i_e - i_g = \Delta \qquad (17)$$

einen positiven Wert ergab, den Thiel und Eckel als Differenzeffekt bezeichnet haben. Sie fanden weiter, daß dieser Differenzeffekt Δ eine lineare Funktion der äußeren Stromstärke i_e entsprechend der Gleichung

$$\Delta = K \cdot i_e \qquad (18)$$

war. Durch Anwendung der Kirchhoff'schen Gesetze der Stromverteilung gelang es mir, mit E. Löw zu zeigen, daß diese Größe K mit dem weiter oben abgeleiteten Korrektionskoeffizienten entsprechend der Gleichung

$$K = \frac{w_p}{w_p + w_e} \qquad (19)$$

identisch ist, so daß hier ein weiterer prinzipieller Weg zur Ermittlung von K und damit zu den elektrochemischen Daten eines Lokalelements gegeben ist.

Der Lokalstrom bei kathodischer Wirkung oxydierender Agenzien.

Die Betrachtung dieses Falles ist deshalb besonders wichtig, weil die meisten Korrosionsvorgänge eines Metalls, wie z. B. das Rosten des

Eisens bei Gegenwart oxydierender Agenzien vor sich gehen. Die kathodisch depolarisierende Wirkung von oxydierenden Stoffen, wie Jod, Chromsäure, Sauerstoff und anderer, wurde durch die Arbeiten von Nernst und seinen Schülern, besonders Brunner, klargestellt. Der eigentliche Vorgang der Depolarisation ist nach diesen Autoren unendlich schnell, so daß für die Wirkung die Menge des oxydierenden Agens, das durch Diffusion an die Kathode gelangt, maßgebend ist. Hierdurch wird bei konstanter Konzentration und konstanter Diffusionsgeschwindigkeit die sich einstellende Stromstärke weitgehend von dem äußeren an der Zelle wirkenden Potential unabhängig, so daß sich die hier geltende stromdichte Spannungskurve Fig. 15 zeigt. Es

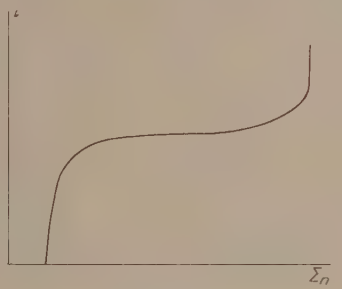


Fig. 15

liegt nun kein Grund vor, anzunehmen, daß in dem Fall, daß oxydierende Agenzien bei Lokalströmen als Depolarisatoren wirken, dies nicht auch der Fall sein soll. Es muß also die Auflösung eines Metalls in einer oxydierenden Lösung in ihrer Geschwindigkeit bestimmt sein durch die Konzentration des oxydierenden Agens und die Diffusionsverhältnisse an der sich auflösenden Metallplatte. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die Versuche von van Nahme und seinen Mitarbeitern, welche gefunden haben, daß die Auflösung von acht verschiedenen Metallen in 0,02 n Jod-Jod-Kaliumlösung bei gleicher Konzentration und gleicher Rührgeschwindigkeit die gleichen sind und durch das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung dargestellt werden. Damit ist aber eine Entscheidung, ob es sich hier um eine rein chemische oder aber um die Wirkung von Lokalströmen handelt, noch offen. Sie wird aber in eindeutiger Weise beantwortet, wenn wir uns überlegen, daß ja durch den Lokalstrom eine Potentialveredlung des Metalls um die Größe $i_L \cdot w_p$ eintreten muß. Versuche in dieser Richtung, die in der Tabelle IV zusammengestellt sind, ergaben einwandfrei, daß dies in

Tabelle IV. Potentialmessung.

Material	0,5 n KJ	0,5 n KJ + 0,02 n J_2	Differenz
Magnesium .	— 1,253	— 1,223	+ 0,030
Zink . . .	— 0,707	— 0,676	+ 0,031
Aluminium .	— 0,492	— 0,149	+ 0,343
Kadmium .	— 0,589	— 0,511	+ 0,078
Eisen . . .	— 0,298	— 0,175	+ 0,123
Nickel . . .	+ 0,080	+ 0,344	+ 0,264
Kobalt . .	— 0,049	+ 0,089	+ 0,138
Kupfer . .	— 0,175	+ 0,461	+ 0,636
Silber . . .	— 0,187	— 0,049	+ 0,138

allen Fällen der Fall ist, womit auch hier die elektrochemische Natur des Korrosionsvorganges nachgewiesen ist.

Die Wirkung von Deckschichten bei der Korrosion von Metallen.

Die bisher benutzte Gleichung

$$i_L = \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{me}}{w}$$

für die Wirkung von Lokalströmen gilt unter der Voraussetzung, daß ein stationärer Zustand herrscht und ergibt hierfür sowohl für die Auflösung von Metallen und der Wasserstoffentwicklung in Säuren wie auch bei Wirkung oxydierender Agenzien bei konstant gehaltener Konzentration des eingreifenden Mittels eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der praktischen Untersuchung von Korrosionsfällen ergibt sich aber, besonders für die Korrosion durch Säuren, ein Bild, das von diesen theoretischen stark abweicht. Das Verhalten kann prinzipiell in Fig. 15 dargestellt werden, in welcher mit der Zeit die durch die Messung des Wasserstoffs pro Zeiteinheit festgestellte Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem Lokalstrom aufgetragen ist. Gleich nach dem Eintauchen des Metalls in die Säurelösung ist die Geschwindigkeit praktisch 0 oder sehr klein, man bezeichnet diesen Zeitintervall als Inkubationsperiode. Nach kürzerer oder längerer Zeit steigt die Reaktionsgeschwindigkeit

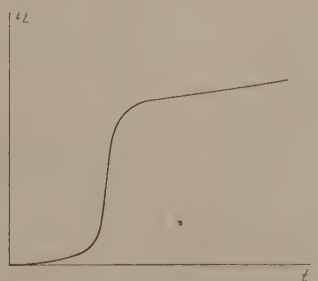


Fig. 16

steil an, diesen Zeitintervall bezeichnet man als Induktionsperiode, nach Erreichung eines Maximums bleibt sie annähernd unter schwachem Ansteigen oder Absinken konstant. Diese Periode bezeichnet man als Reaktionsperiode, für welche sehr angenähert das Gesetz der Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit gilt. Die qualitative Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus den Betrachtungen über den Einfluß einer Deckschicht auf das anodische Verhalten eines Metalls, wie wir sie in dem Abschnitt über Passivität der Metalle festgestellt haben.

Es ist aus den Untersuchungen von Freundlich, Patscheke und Zcocher, besonders U. R. Evans und Untersuchungen unseres Laboratoriums mit Sicherheit festgestellt, daß alle Metalle an der Luft mit einer oxydischen Deckschicht bedeckt sind, wobei die Bildung dieser Deckschicht bei unedlen Metallen an der Luft außerordentlich rasch vor sich geht. Durch die Untersuchungen unseres Laboratoriums ist festgestellt worden, daß alle derartigen Oxydschichten nicht völlig dicht sind, sondern Poren im Ausmaß von etwa einem Tausendstel qcm auf ein qcm enthalten. Diese Poren sind auf der Oberfläche statistisch ungeordnet verteilt, wobei sich ergeben hat, daß die Zahl der Einzelporen ungefähr in der Größenordnung 10^9 bis 10^{10} auf den qcm beträgt und somit der mittlere Durchmesser einer Einzelpore ungefähr 10^{-7} cm beträgt. Hat das Metall an der Luft gelegen, so sind diese Poren zweifellos mit Wasser aus der Adsorptionsschicht gefüllt, der erste Vorgang beim Eintauchen in eine Säurelösung wird also der sein, daß die Säure in die mit Wasser gefüllten Poren eindiffundiert, wodurch die Leitfähigkeit in den Poren stark zunimmt und hierdurch das Einsetzen des Lokalstroms ermöglicht wird. Die dazu notwendige Zeit entspricht also der Inkubationsperiode. Die Größe dieses Leitfähigkeitseffektes läßt sich größenordnungsmäßig abschätzen. Wenn man die Dicke der Deckschicht mit etwa 10^{-4} cm, die Fläche der Poren mit 10^{-3} qcm, die Leitfähigkeit $\varkappa$ des Adsorptionswassers mit 10^{-6} und die Leitfähigkeit der nach Eindiffusion entstehenden Salzlösung mit 10^{-2} rez. Ohm annimmt. Nach der Gleichung

$$w = \frac{\delta}{\varkappa (F_0 - F)} \qquad (20)$$

ergibt sich für den Widerstand in den Poren zu Anfang 10^5 zu Ende der Eindiffusion 10 Ohm, also eine Änderung um 4 Zehnerpotenzen.

Der weitere Verlauf hängt nun lediglich von den Eigenschaften der Deckschicht und ihrem Verhalten gegen das angreifende Mittel ab, wobei zwei Hauptfälle eintreten können: entweder wird die Deckschicht durch die Lösung nicht angegriffen. In diesem Fall hängt die sich einstellende Lokalstromstärke praktisch lediglich von der Leitfähigkeit der Deckschicht ab. Wenn diese schlecht leitet, so wird die Lokalstromstärke sehr klein bleiben, das Metall verhält sich korrosionspassiv. Bei guter Leitfähigkeit der Deckschicht könnten sich beträchtliche Lokalstromstärken einstellen. Im zweiten Fall können beträchtliche Flächen des Metalls selbst freigelegt werden. Wenn diese als Lokalkathoden funktionieren, so wird der Widerstand der Lokalelemente natürlich ebenfalls ein sehr kleiner. Nach unseren allgemeinen chemischen Kenntnissen ist natürlich ein Anwachsen des Angriffs von Säuren auf die Deckschichtsubstanz, welcher ja ein rein chemischer ist, mit der Konzentration der Säuren zu erwarten. Ein ausgezeichnetes Beispiel hierfür bietet das Verhalten von Aluminium verschiedenen Reinheitsgrades gegen Salzsäure verschiedener Konzentration, das in Fig. 17 dargestellt ist. In dieser Figur ist als Abszisse die Normalität der benutzten Salzsäure, als Ordinate der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit in Kubikzentimetern H_2 pro Minute aufgetragen. Während das reinst erhältliche Aluminium mit 99,998 Proz. selbst in 6 normaler Salzsäure praktisch kaum in Lösung geht, zeigen

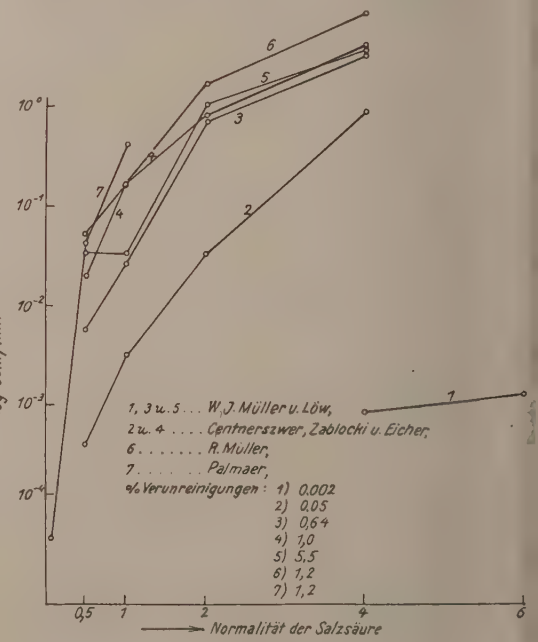


Fig. 17

alle metallisch verunreinigten Aluminiumsorten einen ungeheuren Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Salzsäure. Schon die Steigerung der Verunreinigung auf 0,05 Proz. steigert die Reaktionsgeschwindigkeit in 4 n Salzsäure auf das ungefähr dreitausendfache. Ist die Höhe der Verunreinigungen über ungefähr 0,5 Proz., so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das ungefähr fünftausendfache. Eine Analyse dieser Erscheinungen an Hand der oben abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten zeigt z. B. für 4 Normalsalzsäure, daß die Änderungen in der Konzentration der Salzsäure sowohl den Porenwiderstand, wie auch den Schichtwiderstand beeinflußt. Es findet also bei Verwendung konzentrierter Säuren sowohl eine Erweiterung der Poren, wie auch ganz besonders eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Deckschicht statt. Diese letztere muß ursächlich mit dem Vorhandensein metallischer Verunreinigungen verknüpft sein. Eine einfache Berechnung ergibt, daß schon eine außerordentliche kleine Menge in die Deckschicht eingebaute metallische Verunreinigung genügt, um den Widerstand der Deckschicht um mehrere Zehnerpotenzen zu erniedrigen. Damit ist das Vorhandensein einer Induktionszeit auf das Vorhandensein folgender Teilwirkungen zurückgeführt:

1. Eindiffundieren der Säure in die Poren und hierdurch bewirkte Erhöhung der Leitfähigkeit in den Poren.

2. Teilweises Abbeizen der Schicht mit der Wirkung, daß beim reinsten Aluminium die Leitfähigkeit entsprechend der kleineren Schichtdicke etwas besser wird und bei metallisch verunreinigtem Aluminium durch Freilegen metallischer Punkte in der Deckschicht wesentlich verbessert wird und

3., daß durch die Beizwirkung eine gewisse Erweiterung der Poren, die zu einer weiteren Verminderung des Porenwiderstands führt, eintritt.

Selbstpassivierung.

Der Korrektionskoeffizient

$$K = \frac{w_p}{w_p + w_s}$$

kann durch die spezifische Leitfähigkeit der Deckschicht und die freie Fläche des Metalls in folgender Weise ausgedrückt werden: wir setzen

$$w_p = \frac{\delta}{\varkappa (F_0 - F)}; \quad w_s = \frac{\delta}{\varkappa' F} \tag{21}$$

und erhalten durch Einsetzen dieser Werte für K die Gleichung

$$K = \frac{\varkappa' F}{\varkappa' F + \varkappa (F_0 - F)}. \tag{22}$$

Die Diskussion dieser Gleichung ergibt, daß nur bei sehr kleinen $(F_0 - F)$ ein wesentlicher Einfluß auf das gemessene Potential vorhanden ist. Wird nun, wie oben angegeben, eine auf einem Metall vorhandene Deckschicht von Elektrolyten nicht angegriffen, so wird sich durch den Lokalstrom in den Poren eine gewisse Stromstärke einstellen. Da die normale Porenfläche etwa ein Tausendstel qcm/qcm beträgt, wird also schon eine Anfangsstromstärke von nur 1 Milliampere einer effektiven Stromdichte am Metall von 1 Ampere entsprechen. Da wir die Poren als kleine geschützte Elektroden auffassen können, wird dieser Strom in den Poren Bedeckungspassivierung bewirken, wodurch die gesamte Porenfläche auf etwa ein Zehntel ihres Wertes herabgesetzt werden kann. Diese Änderung muß aber, da hierdurch das w_p wesentlich größer wird, eine Veredelung des Potentials bewirken, die wir als Selbstpassivierung bezeichnen. Durch Anwendung des Flächenbedeckungsgesetzes auf diesen Fall muß die Berechnung eines Zeitgesetzes für diese Erscheinung möglich sein. Diese Berechnung ergab in der Tat für die Potentialveredelung das Gesetz

$$t = M + N \log \frac{e' - \varepsilon_{me}}{\varepsilon_s - e'}. \tag{23}$$

Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Richtigkeit dieser Gesetzmäßigkeit bietet das Verhalten von Blei in Akkumulatorensäure. Durch eine kurze kathodische Polarisation gelingt es, eine Bleioberfläche in Akkumulatorensäure vollständig von ihrer Oxydschicht zu befreien. Überläßt man nun diese Bleioberfläche in Schwefelsäure von 1,19 spez. Gew. sich selbst, so bedeckt sie sich durch den eintretenden Lokalstrom mit einer isolierenden Schicht von Bleisulfat, die Geschwindigkeit dieser Bedeckung ist in Anwesenheit von Oxydationsmitteln wegen der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Blei sehr klein, in Anwesenheit von Oxydationsmitteln außerordentlich schnell. Der Grad der Bedeckung kann durch Messung der Passivierungszeit, natürlich an verschiedenen identisch behandelten Elektroden bestimmt werden, ebenso kann das Potential der Elektroden gemessen werden. In Fig. 18 sind als Kurve a der Potentialverlauf an einer derartigen Elektrode aufgezeigt, als Kurve b die aus Passivierungszeitmessungen bestimmte freie Oberfläche zur Zeit t und als Kurve c die in Gleichung (22) aufgestellte Funktion, deren geradliniger Verlauf die Richtigkeit des Gesetzes beweist.

Außer für Blei konnte diese Gesetzmäßigkeit bei Aluminium, Chrom, Eisenlegierungen nachgewiesen werden.

Schlußwort.

Im vorstehenden sind die wichtigsten Resultate aufgezeigt, die sich auf dem Gebiete der Passivität und Korrosion der Metalle, anknüpfend an die Entdeckung, daß der primäre Vorgang bei der anodischen Passivierung eines Metalls immer in der Bildung einer Salzschicht aus dem Metallion besteht, ergeben haben. Die systematischen Untersuchungen haben folgendes ergeben:

1. Die Zeitgesetze für die anodische Passivierung, nämlich das Flächenbedeckungsgesetz

$$t = C - A\left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - C}{i}\right),$$

das Tiefenbedeckungsgesetz

$$t_2 - t_1 = B'\left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2}\right)$$

und das Zeitgesetz für die Selbstpassivierung

$$t = M + N \log \frac{e' - \varepsilon_{me}}{\varepsilon_s - e'},$$

sowie das i_0-t_p-Gesetz, $t_p = \left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n}$, durch welches die Bestimmung der freien Oberfläche bei von vornherein mit einer Oxydschicht bedeckten Elektroden ermöglicht wurde.

Die Natur der bei Passivierungserscheinungen hohen Polarisation konnte als Deckschichtenpolarisation $i \cdot w_p$ charakterisiert werden.

Die Anwendung der für das anodische Verhalten eines Metalls gemachten Feststellungen erlaubte eine Ausweitung der von Palmaer für die Wirkung von Lokalströmen aufgestellten Gleichung. Dies ergab eine Theorie der praktisch gemessenen Metallpotentiale, nach welcher das an einem Metall in einem Elektrolyten gemessene Potential durch den sich einstellenden Lokalstrom wesentlich beeinflußt wird. Diese Beeinflussung kommt dadurch zustande, daß man bei der Messung des Potentials die Deckschichtenpolarisation $i \cdot w_p$ mitmißt.

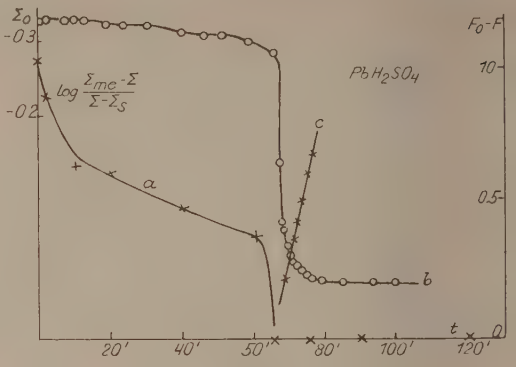


Fig. 18

Diese Theorie gibt eine einfache Erklärung für die vielfach beobachtete Erscheinung, daß manche Metallpotentiale, wie z. B. das des Eisens, sich unabhängig von der Konzentration des Metallions einstellen, während andere, wie das des Kadmiums, sich konzentrationsrichtig einstellen.

Das Korrosionsverhalten eines Metalls hängt in erster Linie von dem Verhalten der Deckschicht gegen den Elektrolyten ab, verkleinern sich durch den Lokalstrom die Poren in der Deckschicht, so verhält sich das Metall korrosionspassiv. Tritt eine Erweiterung der Poren ein, so wird das Metall durch den Lokalstrom korrodiert, was gleichzeitig die zeitliche Entwicklung der Korrosion in Säuren erklärt.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen I.

Von E. Wicke.

Inhaltsverzeichnis.

Seite
Einleitung 167
A. Strukturdaten der Adsorbenzien
1. Bezeichnung, äußere Charakterisierung, Herkunft 168
2. Gesamtes Hohlraumvolumen 168
3. Gerüstvolumen 168
4. Verteilung der Hohlraumdimensionen 169
B. Sorption statisch mit Reingas
I. Die Diffusion in den Makroporen als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit
1. Apparatur und Verfahren 171
2. Der Anteil der aktivierten Adsorption 174
3. Deutung der Ergebnisse bei KM und KA; Diffusionstheorie 175
4. Die Geschwindigkeit bei zum Teil aktivierter Adsorption 179
5. Zusammenfassung und Verallgemeinerung der Ergebnisse 179
II. Die Wärmeleitung als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit
1. Die Experimente:
a) Geschwindigkeitsmessungen . . . 180
b) Temperaturmessungen 181
2. Die Theorie:
a) Die Adsorptionskurven 182
b) Die Desorptionskurven 185
3. Zusammenfassung 186

Einleitung.

Trotz der steigenden Bedeutung der porösen Adsorbenzien Aktivkohle und Silikagel für technische Zwecke[1]) sind noch keineswegs alle bei ihrer Verwendung auftretenden Fragen geklärt. Insbesondere ist über die Geschwindigkeit der Ad- und Desorptionsvorgänge noch sehr wenig bekannt. Daher erschien eine eingehende Untersuchung der Sorptionsgeschwindigkeit[2]) an der technisch üblichen körnigen Form dieser Stoffe wünschenswert.

Um aber das eigentliche Ziel, die Aufklärung der Kinetik, erreichen zu können, war es zunächst nötig, sich mit der inneren Struktur und dem Adsorptionsvermögen der betreffenden Stoffe zu befassen. Über aktive Kohlen sind in neuerer Zeit ausführliche Arbeiten[3]) erschienen, in denen die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von Ausgangsmaterial, Herstellungsbedingungen und Aktivierungsprozeß untersucht wird, und auch zur allgemeinen Charakterisierung der Silikagele kann auf entsprechende, wenn auch etwas ältere Untersuchungen[4]) verwiesen werden. Doch treten bei diesen von Natur aus wenig definierten Substanzen von Fall zu Fall oft so beträchtliche Unterschiede auf, daß es trotzdem ratsam schien, noch eine besondere Untersuchung der inneren Struktur der benutzten Adsorbensproben vorzunehmen. Überdies wurden einige der so bestimmten Strukturdaten bei der späteren numerischen Auswertung der Geschwindigkeitsbeziehungen gebraucht.

Bei der Sorptionsgeschwindigkeit selbst sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Ad- und Desorption verlaufen isotherm. Dann wird die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs durch die Diffusion des adsorbierbaren Gases in den Adsorbenskörnern, also durch den Gastransport, bestimmt.

2. Es treten erhebliche Wärmeeffekte auf. Dann schreiten Ad- und Desorption in dem Maße fort, wie die Wärme zu- bzw. abgeleitet wird.

3. Die Adsorption an der inneren Oberfläche selbst verläuft so langsam, daß sie Einfluß auf die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs erhält, was gewöhnlich bei aktivierter Adsorption eintritt. Dieser Fall interessiert hier nur insofern, als er in den beiden erstgenannten Fällen — in denen reversible, physikalische Adsorption vorausgesetzt ist — als Störung auftreten kann.

Über die Geschwindigkeit der reversiblen Adsorption, die hier also fast ausschließlich behandelt werden soll, liegt ebenfalls bereits eine Anzahl von Arbeiten vor. Jedoch ist es bisher noch in keinem Falle gelungen, eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Meßergebnissen und Theorie zu erzielen, was bei der soeben dargelegten Kompliziertheit der Erscheinung ja nicht verwunderlich ist. Die meisten Autoren begnügen sich mit rein empirischen Methoden und qualitativer Kenntnis der geschwindigkeitsbestimmenden Einflüsse. Wo die Geschwindigkeit

[1]) Siehe z. B. A. Engelhardt, Sammelreferat Kolloid-Z. **71**, 236, 335 (1935).

[2]) Mit „Sorptionsgeschwindigkeit" wird hier und im folgenden zusammenfassend Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit bezeichnet.

[3]) H. Fischer, Kolloid-Beih. **42**, 125 (1935); H. Herbst, Kolloid-Beih. **42**, 184 (1935); A. Lottermoser und Chun-Yen Tu, Kolloid-Beih. **46**, 425 (1937).

[4]) J. M. van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. **13**, 233 (1897); **18**, 14, 98 (1898); R. Zsigmondy, ebenda **71**, 356 (1911); W. Bachmann, ebenda **100**, 1 (1917); J. S. Anderson, Z. physik. Chem. **88**, 191 (1914).

quantitativ behandelt wird, findet man zwar gewöhnlich Diffusionsansätze[5]), jedoch läßt deren experimentelle Bestätigung sehr zu wünschen übrig. Demgegenüber darf es als eins der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bezeichnet werden, eine Diffusionstheorie der isothermen Sorptionsgeschwindigkeit entwickelt zu haben, die von den Messungen in ausreichender Weise gestützt wird.

Da über den Einfluß der Wärmeeffekte auf die Sorptionsgeschwindigkeit in der Literatur so gut wie gar kein Material vorliegt, schien es angebracht, gerade diese Effekte etwas eingehender zu beobachten und theoretisch zu behandeln und ihnen einen besonderen Abschnitt zu widmen.

Schließlich wurden noch die Verhältnisse bei der technisch bevorzugten Betriebsform — gasdurchströmte Adsorbensschicht — durch eine Reihe systematisch durchgeführter Messungen untersucht. Hierbei konnte die theoretische Behandlung, da keine merklichen Wärmeeffekte festgestellt wurden, unmittelbar an die Vorstellungen der Diffusionstheorie der statischen Versuche anknüpfen. Es wurde auf dieser Grundlage eine umfassende und weitgehend exakte Theorie der isothermen Sorption mit strömenden Gasen entwickelt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht mehr vollständig quantitativ ausgewertet werden konnte.

A. Strukturdaten der Adsorbenzien.

1. Bezeichnung, äußere Charakterisierung, Herkunft.

Die untersuchten Adsorbenzien werden folgendermaßen bezeichnet:

1. KA = Kohle A. Kleine Scheibchen, Durchmesser 4 mm, Dicke 1—2 mm, und deren Bruchstücke. Dunkelgraues, mattes, grobporöses Aussehen.

2. KB = Kohle B. Unregelmäßige, scharfkantige Bruchstücke von plattenförmigem Charakter, Dicke 1—2 mm, Länge und Breite je 1—7 mm. Bruchflächen schwarz glänzend, sehr dichtes Aussehen.

3. KM = Carbo medicinalis[6]). Vollkommen regelmäßig geformte, flache Kompretten, Durchmesser 12 mm, Höhe 6 mm. Dunkelgraues, feinporiges Aussehen.

4. SiE = Silikagel E. Unregelmäßige Bruchstücke von kugeligem Charakter, Durchmesser 1—2 mm, glas-klar durchsichtig.

5. SiW = Silikagel W. Unregelmäßige Bruchstücke wie oben, Durchmesser 2—4 mm, milchig trübe.

Die Kohlen KA und KB wurden freundlicherweise von der „Carbo-Norit-Union" Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt, die Silikagele von der „Chemischen Fabrik Coswig-Anhalt". Die Kohle KM ist ein medizinisches Präparat der Firma E. Merck in Darmstadt, steht in ihrer Leistung den technischen Adsorptionsmitteln jedoch nur wenig nach.

2. Gesamtes Hohlraumvolumen.

Es wurde die Benzolmenge bestimmt, die das Hohlraumvolumen der Körner faßt, wenn sie bis zur äußeren Oberfläche angefüllt sind. Zu diesem Zweck wurden abgewogene Mengen der Adsorbenzien einige Stunden in Benzol ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurden die Proben auf einer flachen Glasschale in einkörniger Schicht zur Wägung gebracht und die Gewichtsabnahme beobachtet. Die Trocknung verläuft kontinuierlich, jedoch läßt sich der Augenblick der oberflächlichen Abtrocknung verhältnismäßig scharf bestimmen. Man kann leicht abschätzen, wann die Hälfte aller Körner einer Probe oberflächlich trocken ist. Dieser Punkt wurde für das Adsorbens als charakteristisch angesehen und aus dem zugehörigen Benzolgehalt der Probe mit der gewöhnlichen Dichte flüssigen Benzols ($\varrho = 0{,}88$) das Hohlraumvolumen V_H ccm/g berechnet.

Die Werte sind innerhalb ± 3 Proz. reproduzierbar und in Tabelle I, Spalte 2, angegeben.

3. Gerüstvolumen.

Die Bestimmung geschah mit der Mohrschen Waage (man kann auch ein Pyknometer benutzen). Die Proben wurden wie oben beschrieben in kleinen Präparategläschen ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurden die Gläschen an der Mohr'schen Waage in Benzol ins Gleichgewicht gebracht, zunächst mit der Probe, dann leer. Bedeutet ΔG die Differenz der dazu nötigen Zusatzgewichte, V_G den Raumbedarf des Adsorbensgerüstes in ccm/g, A das Gewicht der Adsorbensprobe und ϱ die Dichte des Benzols, so gilt:

$$\Delta G = A - A \cdot V_G \cdot \varrho$$

$$V_G = \frac{A - \Delta G}{A \cdot \varrho} \text{ ccm/g.}$$

Die Ergebnisse sind ebenfalls innerhalb ± 3 Proz.

[5]) Vgl. z. B. G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A. **174**, 222 (1935); weitere Arbeiten dieser Art werden auf S. 176 zitiert.

[6]) Diese Kohle kam erst später hinzu, als die Bestimmung der Strukturdaten schon abgeschlossen war. Von einer nachträglichen Messung wurde abgesehen, da sie nichts grundsätzlich Neues mehr bringen konnte.

reproduzierbar und in Tabelle I, Spalte 3, angegeben.

Das wahre spezifische Gewicht ist dann einfach:

$$d = 1/V_G \text{ g/ccm},$$

Das scheinbare spezifische Gewicht:

$$s = 1/(V_H + V_G) \text{ g/ccm}.$$

4. Verteilung der Hohlraumdimensionen.

Wie bereits in früheren Arbeiten[7]) nachgewiesen werden konnte, gliedert sich der Gesamthohlraum poröser Adsorbenzien in zwei Porensysteme: ein System von Makroporen, deren mittlerer Radius bei 10^{-3} bis 10^{-4} cm liegt, und ein System von Mikroporen mit Radien unterhalb 10^{-6} cm. Beide Systeme sind bei den verschiedenen Adsorbenzien mehr oder weniger scharf voneinander getrennt. Dieses Ergebnis wurde durch die im folgenden mitgeteilten Versuche in vollem Umfange bestätigt.

Zur Bestimmung der Querschnittsdimensionen des Mikroporensystems wurde das von P. Kubelka ausgearbeitete Verfahren[8]) mit Benzol als Kapillarenflüssigkeit benutzt. Es beruht auf dem Gedanken, daß für die Kondensation eines Dampfes in den Poren des Adsorbens die Thomson'sche Gleichung von der Dampfdruckerniedrigung in Kapillaren gelten muß:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{\varrho \cdot RT}.$$

Darin bedeuten: σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit; Benzol: $\sigma = 29{,}4$ dyn/cm; ϱ = Dichte der Flüssigkeit; Benzol: $\varrho = 0{,}88$ g/ccm; M = Molekulargewicht der Flüssigkeit; Benzol: $M = 78$; p_s = Dampfdruck einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche; Benzol: $p_s = 75$ mm Hg; p = Dampfdruck einer hohlen Flüssigkeitsoberfläche mit dem Krümmungsradius r, alles bei der Temperatur T (293° abs.). Man bestimmt den Flüssigkeitsgehalt des Adsorbens in Abhängigkeit vom Dampfdruck p, die sog. Isotherme der Kapillarkondensation. Zu jedem Punkt dieser Isotherme läßt sich mit obiger Gleichung ein Radius r ausrechnen. Der zugehörige Flüssigkeitsgehalt gibt das Fassungsvermögen aller Hohlräume an, deren Querschnittsdimensionen $\leq r$ sind. Trägt man nun den relativen Flüssigkeitsgehalt V/V_s (V = Volumen der enthaltenen Flüssigkeit beim Druck p, V_s = Volumen der enthaltenen Flüssigkeit beim Druck p_s) gegen den Radius r auf, so erhält man die sog. „Strukturkurve" des Adsorbens, die einen Überblick gibt über den Anteil der verschiedenen Porengrößen am Sättigungsvolumen V_s.

Zur Aufnahme der Benzolisothermen bei 20° C wurde eine einfache statische Methode benutzt. Mehrere Glaskugeln von 2,5 cm Durchmesser, die die Adsorbenzien aufnahmen, waren mit Schliffen an die Vakuumapparatur angesetzt. Sie standen in direkter Verbindung mit einem U-Rohr-Manometer, an dem der jeweilige Benzoldampfdruck abgelesen wurde. Ein Quecksilberverschluß führte zu dem Benzol-Vorratsgefäß; ein weiterer Quecksilberverschluß mit Kühlfalle konnte den ganzen Apparaturteil von der übrigen Vakuumapparatur mit ihren fettgeschmierten Hähnen abtrennen. Vor den Messungen wurde das Benzol (pro analysi von E. Merck) unter Vakuum entgast und die Adsorbensproben fünf Stunden lang bei 280—300° C ausgepumpt (am Ende $p \leq 10^{-4}$ mm Hg). Die Messungen selbst wurden so vorgenommen, daß man aus dem Benzolgefäß eine gewisse Dampfmenge zu den Adsorbenzien herüberströmen ließ, dann wieder abschloß und auf Gleichgewicht wartete. Dies war nach durchschnittlich einer Stunde erreicht. Nach dem Ablesen des Druckes setzte man den Apparaturteil unter Wasserstoff und konnte nun unter dem Schutze des ausströmenden Wasserstoffs die Adsorptionsgefäße der Reihe nach abnehmen, schnell mit Gummistopfen verschließen und nach Entfernung des Hahnfetts, anhaftender Wassertropfen usw. wägen. Durch Vergleich mit früheren Wägungen ergab sich dann die zu der Druckzunahme gehörige einkondensierte Benzolmenge. Waren die Adsorbenzien gesättigt, so wurde das Benzol wieder stufenweise abgepumpt. Auf diese Weise nahm man eine Befeuchtungs- und eine Trocknungskurve auf, maß auch zwischendurch mal von oben, mal von unten, und legte besonderen Wert auf die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts bei $p = p_s = 75$ mm.

Die unmittelbaren Ergebnisse, die Isothermen, sind in Fig. 1 dargestellt[9]). Fig. 2 zeigt die aus den Isothermen berechneten Strukturkurven. Die Kurven für KA, KB und SiE ähneln den von P. Kubelka gefundenen; die

[7]) P. Kubelka und M. Müller, Kolloid-Z. **58**, 192 (1932); H. Herbst, a. a. O., S. 202f.; A. Engelhardt, a. a. O., S. 238.

[8]) P. Kubelka, a. a. O. und Kolloid-Z. **55**, 129 (1931).

[9]) Die Mengenangaben der Adsorbenzien beziehen sich hier wie überhaupt in der ganzen Arbeit auf die Trockengewichte, d. h. auf die nach dem oben beschriebenen Ausheizen noch vorhandenen Gewichte. Die Gewichtsabnahme betrug bei KA 6 Proz.; KB 11 Proz.; SiE 19 Proz.; SiW 9 Proz.; KM 7 Proz. vom Gewicht in der Lieferpackung.

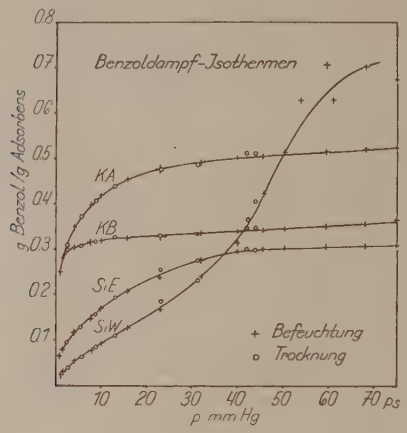


Fig. 1. Die Benzoldampfisothermen verschiedener untersuchter Adsorbenzien bei 20° C.

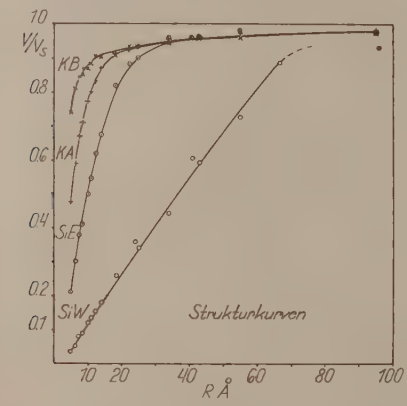


Fig. 2. Die aus den Isothermen der Fig. 1 berechneten Strukturkurven der Adsorbenzien.

Porenradien liegen unterhalb 30 Å[10]) (größter Durchmesser des Benzolmoleküls nach Landolt-Börnstein $\simeq$ 5 Å). Von einem Dampfdruckverhältnis $p/p_s = 0{,}6$ an wird kaum noch Benzol aufgenommen (Fig. 1); die Makroporen beginnen erst oberhalb $r = 10^{-5}$ cm[11]).

Den Volumanteil der Makroporen liefert ein Vergleich der Sättigungswerte bei der Kapillarkondensation mit den Benzolgehalten bei der Wägungstrocknung (g Benzol/g Adsorbens):

	KA	KB	SiE
Kapillarkondensation:	0,53	0,36	0,31
Wägungstrocknung:	1,12	0,57	0,43

Die Werte für V_{Mikro} und V_{Makro} sind in Tab. I, Spalte 7 und 8, gegeben, und man sieht, daß die Volumanteile der beiden Systeme größenordnungsmäßig dieselben sind. Die Anteile an der gesamten inneren Oberfläche lassen sich mit Hilfe der Beziehung:

$$0 = 2{,}5 \cdot V/r \text{ qcm}$$

abschätzen.

Tabelle I. Strukturdaten.

	V_H ccm/g	V_G ccm/g	d g/ccm	s g/ccm	γ g/ccm	V_{Mikro} ccm/g	V_{Makro} ccm/g
KA	1,27	0,55	1,81	0,55	0,36	0,60	0,67
KB	0,65	0,48	2,08	0,89	0,53	0,41	0,24
SiE	0,49	0,42	2,38	1,10	0,85	0,35	0,14
SiW	0,87	0,44	2,28	0,76	0,47	—	—

V_H = gesamtes Porenvolumen, V_G = Gerüstvolumen, d = wahres spezifisches Gewicht, s = scheinbares spezifisches Gewicht, γ = Schüttgewicht, bestimmt nach P. Kubelka, Kolloid-Z. **55**, 1 (1931), V_{Mikro} = Mikroporenvolumen, V_{Makro} = Makroporenvolumen.

(Bei der Kugel gilt: $0 = 3 \cdot V/r$, beim Zylindermantel $0 = 2 \cdot V/r$.)

Setzt man: $r = \bar{r}_{Mikro} = 10^{-7}$ cm, so wird $0_{Mikro} = 2{,}5 \cdot V_{Mikro} \cdot 10^7$ qcm = 900 bis 1500 qm, setzt man: $r = \bar{r}_{Makro} = 10^{-4}$ cm, so wird $0_{Makro} = 2{,}5 \cdot V_{Makro} \cdot 10^4$ qcm = 0,35 bis 1,7 qm.

Der Anteil der Makroporen an der adsorbierenden Oberfläche ist also zu vernachlässigen, das gesamte Adsorptionsvermögen der Adsorbenzien sitzt im Mikroporensystem.

Die Isotherme und die Strukturkurve des SiW sind von ganz anderem Typ. Hier verteilen

[10]) Eine einfache Abschätzung der inneren Oberfläche führt zu denselben Hohlraumdimensionen (vgl. z. B. H. Herbst, a. a. O., S. 202f.). Eine innere Oberfläche von 1000 qm läßt sich gar nicht anders in 1 g Adsorbens unterbringen. Die Größenbestimmung der Graphitkriställchen in aktiven Kohlen mit Röntgeninterferenzen ergibt ebenfalls $\simeq 10^{-7}$ cm (D. Wilm und U. Hofmann, Kolloid-Z. **70**, 21 [1935]). Denselben Wert erhält man für die Porenradien frisch gefällter Kieselsäuregele aus der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Moleküle (Z. W. Wolkowa, Kolloid-Z. **66**, 292 [1934]). Die Größenordnung der Porenradien wird also durch die Kubelkasche Methode sicher richtig wiedergegeben. Obwohl sich gegen die Methode zum Teil berechtigte Einwände erheben lassen (Beanspruchung der Thomson'schen Gleichung bis zu sehr kleinen Radien hinab; Vernachlässigung der Adsorption neben der Kapillarkondensation, siehe A. A. Schuchowitzki, Kolloid-Z. **66**, 139 [1934]), benutzen wir sie deshalb doch als einfache Arbeitshypothese, in welcher Form sie sich auch in der Praxis bewährt hat (vgl. A. Engelhardt a. a. O. S. 237).

[11]) Eine Kapillare von $r = 10^{-5}$ cm verursacht nur noch eine Dampfdruckerniedrigung des Benzols von 2 Proz. und erreicht damit die Fehlergrenze der Messungen bei KA, KB und SiE.

sich die Querschnittsdimensionen gleichmäßig über den Mikroporenbereich, und das Makroporensystem dürfte sich ziemlich kontinuierlich anschließen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt eine von H. N. Holmes und A. L. Elder[12]) mit Benzin an Silikagel erhaltene Isotherme (Fig. 3). Diese Figur stellt sehr schön den Übergang der Isothermen vom Typ des SiE zu immer kontinuierlicherer Porenradienverteilung dar bis zu einem Isothermentyp, der in der Nähe des Sättigungspunktes steil ansteigt und den man sich bei der Kapillarkondensation gewöhnlich vorstellt[13]).

Es soll hier schon vorweggenommen werden, daß die Makroporen hauptsächlich für die Sorptionsgeschwindigkeit maßgebend

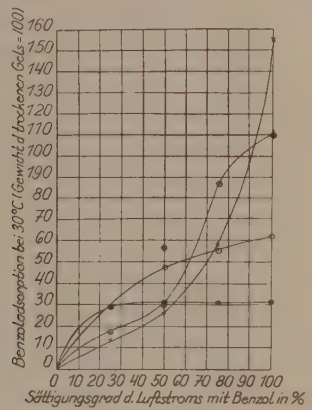


Fig. 3. Benzoladsorption durh verschiedene Silikagele.

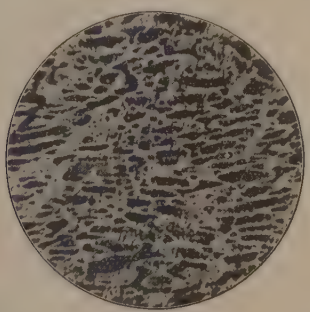


Fig. 4. Aktives Adsorbens (280mal). Die groben Diffusionshohlräume sind schwarz; weiß ist die feste Substanz mit den aktiven Kapillaren, welche außerhalb des mikroskopisch Sichtbaren liegen (Aus: A. Engelhardt, Kolloid-Z. **71**, 238 [1935]).

[12]) H. N. Holmes und A. L. Elder, J. physic. Chem. **35**, 90 (1931).

[13]) Solche Isothermen z. B. bei W. Bachmann, a. a. O.

sind. Sehr instruktiv ist in dieser Hinsicht eine Aufnahme von A. Engelhardt a. a. O., S. 238 (Fig. 4; es handelt sich wahrscheinlich um eine aktive Kohle). Der mittlere Radius der Makroporen ergibt sich hier zu etwa 10^{-3} cm (die kleinen schwarzen Punkte in den weißen Flecken sind mitzuzählen). A. Engelhardt nennt die Makroporen Diffusionshohlräume, die Mikroporen aktive Kapillaren und deutet hiermit schon die Funktion an, die das betreffende Hohlraumsystem bei der Sorption erfüllt.

B. Sorption statisch mit Reingas.

I. Die Diffusion in den Makroporen als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit.

Einleitung.

Die Sorptionsgeschwindigkeit von reinen Gasen an körnigen Adsorbenzien läßt sich, wie die weiter unten besprochenen Ergebnisse zeigen, dann als Diffusionsproblem behandeln, wenn drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Der Gasdruck muß so klein sein, daß in den Makroporen Knudsen'sche Molekularströmung[14]) vorliegt, bei normalen Gasen mit $\bar{\Lambda} \simeq 10^{-5}$ cm bei Atmosphärendruck also $p \lesssim 10$ mm.

2. Die pro Zeiteinheit adsorbierten Mengen müssen so gering sein, daß keine merkliche Erhitzung der Adsorbensmasse eintritt. Diese Bedingung wird im allgemeinen nur dann in ausreichendem Maße erfüllt sein, wenn der Druck noch erheblich kleiner als 10 mm ist.

3. Die Bruttoadsorptionsgeschwindigkeit muß ausschließlich durch den Gastransport bestimmt werden, nicht durch hemmende Vorgänge, die sich an der Oberfläche selbst abspielen. Eine aktivierte Adsorption muß daher ausgeschlossen werden.

Die Messungen wurden mit Kohlendioxyd bei 0° C ausgeführt. Der maximale Druck betrug etwa 1 mm, um den ersten beiden Bedingungen zu genügen (bei 10 mm machten sich bereits Wärmeeffekte bemerkbar). Über den Anteil der aktivierten Adsorption siehe S. 174f, 179.

1. Apparatur und Verfahren.

Reinigung des Kohlendioxyds: Aus der Bombe wurde das Gas durch ein $CaCl_2$-Rohr in einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle ausgefroren und dann unter ständigem Abpumpen zweimal in eine

[14]) M. Knudsen, Ann. Physik. **28**, 75 (1909); vgl. auch die Lehrbücher der kinetischen Gastheorie, z. B. K. F. Herzfeld in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, Band III, Teil 2 (Braunschweig 1925), S. 75f.

andere Falle hinüberkondensiert. Das so gereinigte CO_2 wurde von konzentrierter Kalilauge praktisch vollständig absorbiert (bis auf 10^{-3} Proz. gegenüber 0,7 Proz. vorher) und diente, im Vorratskolben K (Fig. 5) aufbewahrt, zu allen statischen Messungen.

Vorbehandlung der Adsorbenzien: 0,5 bis 4 g der einzelnen Adsorbenzien wurden in das Adsorptionsgefäß A (Fig. 5; Kugel von 2 cm Durchmesser) eingewogen[15]) und drei Stunden lang unter dauerndem Pumpen ausgeheizt, Kohle A auf 350° C, die Silikagele auf 250° C. Gegen Ende war der Druck immer $\leq 10^{-4}$ mm Hg. Kohle M und Kohle B wurden, um die Bedingungen zu variieren, nicht ausgeheizt, sondern nur bei Zimmertemperatur mehrmals mit CO_2 beladen und wieder abgepumpt.

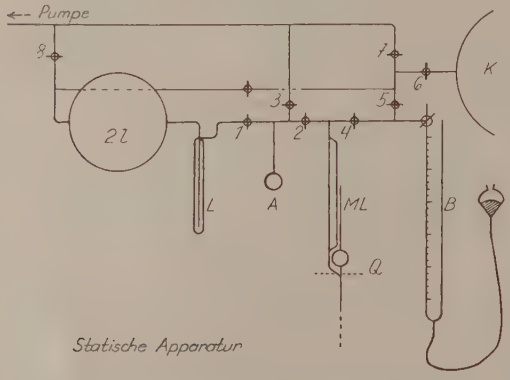


Fig. 5. Apparatur zur Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit unter statischen Bedingungen.

Die Apparatur ist schematisch dargestellt in Fig. 5. Sie besteht im wesentlichen, wie alle Apparaturen dieser Art, aus Adsorptionsgefäß A, Manometer ML und Gasbürette B. Das Meßverfahren gliederte sich in die Aufnahme der Isotherme und die Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit.

Zur Aufnahme der Isotherme tauchte man die Adsorptionskugel in ein Dewargefäß mit luftdurchperlter Eis-Wasser-Mischung und füllte den Adsorptionsraum stufenweise mit abgemessenen Gasmengen.

Die Berechnung der Isothermenpunkte aus den erhaltenen Druckwerten ist wegen der verschiedenen dabei in Frage kommenden Volumina ein wenig kompliziert. Es bedeuten:

V das Leervolumen des Adsorptionsgefäßes zwischen den Hähnen 1, 2, 3 (Fig. 5) im meßfertigen Zustand (betrug jeweils 20 bis 25 ccm und wurde bei jeder Adsorbensprobe von neuem mittelst der Gasbürette mit Wasserstoff bestimmt).

V_{III} das Leervolumen des ML zwischen den Hähnen 2, 4 und dem Quecksilberstand dicht unterhalb des Mündungsquerschnitts Q ($V_{III} = 17$ ccm).

v_V; v_{III} die bei einem bestimmten Druck p in V_V bzw. V_{III} enthaltenen Gasmengen in mm³ bei Normalumständen, also:

$$v_V = V_V \cdot p/760 \cdot 273/293 = 1{,}227 \cdot V_V \cdot p \text{ mm}^3 \text{ NTP}$$

$$V_{III} = 1{,}227 \cdot V_{III} \cdot p = 21 \cdot p \text{ mm}^3 \text{ NTP}$$

(für Zimmertemperatur gleichbleibend 20° C eingesetzt).

$v_s = v_V + v_{III}$ die Gasmenge im schädlichen Volumen.

v_{ads} die adsorbierte Gasmenge in mm³ NTP.

$v = v_{ads} + v_s$ die gesamte Gasmenge im System zwischen den Hähnen 1, 3, 4 (kurz „System 1, 3, 4" genannt). Die Menge des Adsorbens wurde immer so gewählt, daß v_s nicht mehr als 10 Proz. von v ausmachte.

Das Meßvolumen des ML oberhalb des Querschnitts Q (9,3 ccm) diente als Gaspipette. Dort konnte man eine kleine CO_2-Menge einschließen, und, nachdem der übrige Raum des ML durch Hahn 4 leergepumpt war, an der gröbsten Skala ihren Druck p_{a_1} ablesen. Die Gasmenge selbst war dann:

$$\Delta v_1 = 9{,}3 \cdot p_{a_1}/760 \cdot 273/293 = 11{,}4 \cdot p_{a_1} \text{ mm}^3 \text{ NTP}.$$

Darauf wurde Hahn 4 geschlossen, Hahn 2 geöffnet, (das Adsorptionsgefäß war natürlich vorher evakuiert worden), das Quecksilber dicht unterhalb Q eingestellt und nach Erreichen des Gleichgewichts der Enddruck p_{e_1} abgelesen. Damit konnte das zugehörige v_{ads} berechnet werden:

$$v_{ads} = \Delta v_1 - v_V(p_{e_1}) - v_{III}(p_{e_1})$$

$$= \Delta v_1 - 1{,}227\,(V_V + 17) \cdot p_{e_1} \text{ mm}^3 \text{ NTP}.$$

Nun wiederholte man dasselbe Verfahren mit einer zweiten CO_2-Ladung. Die dadurch dem System 1, 3, 4 zugeführte Gasmenge betrug:

$$\Delta v_2 = 11{,}4 \cdot p_{a_2} - 21 \cdot p_{e\,1},$$

die bei dem Gleichgewichtsdruck p_{e_2} adsorbierte Menge:

$$v_{ads} = \Delta v_1 + \Delta v_2 - 1{,}227\,(V_V + 17) \cdot p_{e_2} \text{ mm}^3 \text{ NTP}$$

und so fort.

Allgemein kann man also schreiben:

$$v = \Sigma \Delta v$$

$$v_{ads} = \Sigma \Delta v - 1{,}227\,(V_V + 17) \cdot p_e = v - v_s.$$

Tabelle II zeigt das Verfahren der Isothermenbestimmung im Einzelnen am Beispiel der KM, einmal vor der Geschwindigkeitsmessung, einmal hinterher. Fig. 6 (oben) gibt das graphische Bild der Isotherme, und zwar v und v_{ads}.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit wurde im Interesse einer leichten Auswertung bei kon-

[15]) Von KM wurden 3 Kompretten zu je 0,35 g in ein besonderes, zylindrisches Adsorptionsgefäß eingeschlossen; für die Messung von KB wurden einigermaßen kugelförmige Körner vom Durchmesser 2 bis 3 mm ausgesucht.

Tabelle II. Isotherme von KM.
(Beispiel einer Meßreihe.)

Messung von V_V mit H_2: 42,6 ccm — 27,3 ccm = 15,3 ccm; 27,3 ccm — 12,1 ccm = 15,2 ccm

$\Delta v = 11{,}4 \cdot p_a - 21 \cdot p_e'$ mm³
(p_e' = vorher gemessener Gleichgewichtsdruck)
$v_s = 1{,}227 \cdot (15{,}2 + 17)$. $p_e = 39 \cdot p_e$ mm³.

p_a mm	Δv mm³	$v = \Sigma \Delta v$ mm³	p_e mm	v_s mm³	$v_{ads} = v - v_s$
		Vor der Geschwindigkeitsmessung:			
14,0	160	160	0,44	17	143
9,3	97	257	0,74	29	228
8,9	86	343	1,01	39	304
		Nach der Geschwindigkeitsmessung:			
8,8	100	100	0,27	10	90
13,8	151	251	0,73	28	223
12,4	126	377	1,14	44	333

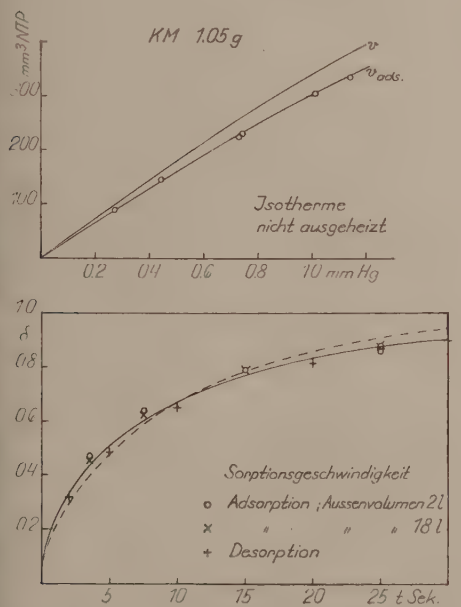


Fig. 6. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit der medizinischen, pulvergepreßten Kohle KM. Versuchsgas: CO_2; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm. — und - - - - theoretische Geschwindigkeitskurven.

stantem Druck gemessen[16]). Das geschah folgendermaßen. Während das Adsorptionsgefäß bei geschlossenen Hähnen 1 und 2 durch Hahn 3 15—20 Minuten lang evakuiert wurde, füllte man das übrige Apparatevolumen zwischen den Hähnen 7 und 8 mit CO_2 bis zu einem Druck von $p_a' \cong 1$ mm. Dann wurde Hahn 3 geschlossen, Hahn 1 geöffnet und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach einer bestimmten Zeit t sec wurde Hahn 1 wieder geschlossen[17]) und mit dem ML der Druck p_a im äußeren System gemessen, der gegenüber p_a' etwas nachgelassen hatte (siehe Tabelle III, Spalte 2; 3). Nach Schließen von Hahn 4 und Öffnen von Hahn 2 wartete man auf Gleichgewicht und bestimmte den Enddruck p_e. Die beim Schließen von Hahn 1 adsorbierte Gasmenge (denn auf diese kommt es ja an) ist dann:

$$v_{adse} = v(p_e) - v_s(p_a).$$

Als kennzeichnend für die Adsorptionsgeschwindigkeit wurde das Verhältnis

$$\frac{v_{adse}}{v_{adsa}} = \delta_{ads}(t) \qquad (1a)$$

gebildet (v_{adsa} = die beim Druck p_a im Gleichgewicht adsorbierte Menge) und gegen t aufgetragen (Fig. 6 unten; Kreise)[18]). Für jeden Punkt mußte eine solche Messung ausgeführt werden. Eine vollständige Meßreihe ist in Tabelle III angegeben, wieder für KM.

Tabelle III.
Adsorptionsgeschwindigkeit von KM.
(Beispiel einer Meßreihe.)

$v_s(p_a) = 39 \cdot p_a$ mm³; $v_{adse} = v(p_e) - v_s(p_a)$. Abb. 6: ○

t sec	p_a' mm	p_a mm	v_{adsa} mm³	$v_s(p_a)$ mm³	p_e mm	$v(p_e)$ mm³	v_{adse} mm³	δ_{ads}
3,5	1,10	1,04	313	41	0,52	187	146	0,47
7,5	1,03	0,96	293	37	0,63	225	188	0,64
25	1,19	1,08	324	42	0,93	320	278	0,86
15	1,08	1,01	305	39	0,80	280	241	0,79
25	1,12	1,04	313	41	0,91	315	274	0,88

Die Desorptionsgeschwindigkeit wurde gegen den gleichbleibenden Druck 0 gemessen. Zu diesem Zweck evakuierte man bei

[16]) Bis vor kurzem stand zur Auswertung von Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit nur die Theorie G. Damköhlers (a. a. O.) zur Verfügung, die einen konstanten Außendruck voraussetzt. Mittels einer im Teil C dieser Arbeit angedeuteten Theorie (erscheint demnächst in dieser Zeitschrift), ist jedoch neuerdings auch bei zeitlich veränderlichem Außendruck eine Auswertung möglich.

[17]) Hahn 1 besaß eine Bohrung von 5 mm und war mit weichem Hahnfett geschmiert. Er ließ sich mit einer Hand innerhalb 0,1 sec herumdrehen.

[18]) Die schräg liegenden Kreuze sind mit einem äußeren System von 18 Litern aufgenommen. Die Werte für δ_{ads} (t) sind praktisch dieselben wie bei 2 Litern. Der Druckabfall von p_a' nach p_a während der Adsorption hat also keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse.

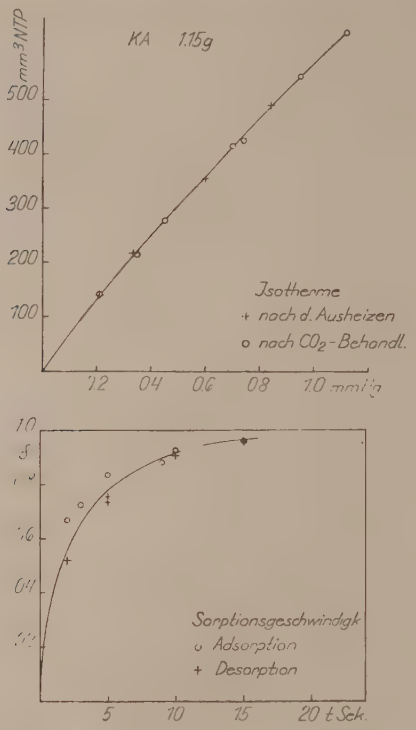


Fig. 7. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit der großporigen Kohle KA. Versuchsgas: CO_2; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm.

geschlossenen Hähnen 1, 3, 5 das ganze übrige System und kühlte die Falle L mit flüssiger Luft. Inzwischen wurde das Adsorbens mit CO_2 bis zu einem Druck $p_a \simeq 1$ mm beladen. Zur Messung schloß man Hahn 2 und öffnete Hahn 1 t sec lang, ebenso wie bei der Adsorption. Während dieser Zeit arbeitete hinter dem 2 l-Kolben ein gutes Pumpenaggregat aus Diffusions- und Dampfstrahlpumpe und Leybold'scher Ölpumpe, das den Druck $< 10^{-3}$ mm Hg hielt[19]) (mit einem zweiten ML gemessen). Darauf schloß man Hahn 1, öffnete Hahn 2 und bestimmte nach Gleichgewichtseinstellung den Enddruck p_e. Die beim Schließen von Hahn 1 noch im Adsorbens befindliche Gasmenge ist dann:

$$v_{adse} = v(p_e) - v_{III}(p_a).$$

Als kennzeichnend für die Desorptionsgeschwindigkeit wurde das Verhältnis

$$\frac{v_{adsa} - v_{adse}}{v_{adsa}} \cdot \delta_{des}(t) \qquad (2a)$$

[19]) Hahn 8 hatte eine 5 mm-Bohrung.

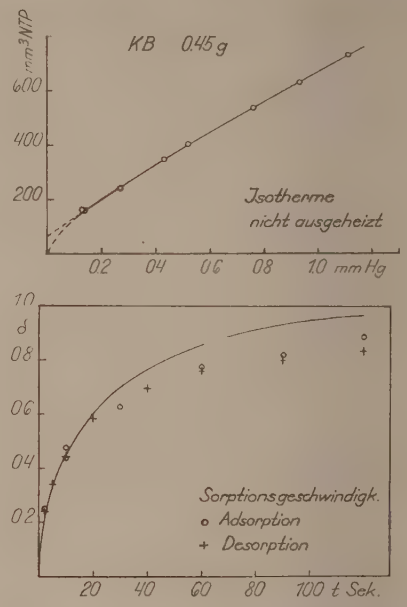


Fig. 8. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit der engporigen Kohle KB. Versuchsgas: CO_2; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm.

gebildet (v_{adsa} = die beim Öffnen von Hahn 1, also beim Druck p_a adsorbierte Gasmenge). Eine Meßreihe für die Desorptionsgeschwindigkeit von KM gibt Tabelle IV, die graphische Darstellung zeigt ebenfalls Fig. 6 (gerade Kreuze).

Die Ergebnisse für die übrigen 4 Adsorbenzien sind in gleicher Weise in den Fig. 7—10 dargestellt.

Tabelle IV.
Desorptionsgeschwindigkeit von KM.
(Beispiel einer Meßreihe.)

$v_{III}(p_a) = 21 \cdot p_a$ mm³; $v_{adse} = v(p_e) - v_{III}(p_a)$. Abb. 6: +

t sec	p_a mm	v_{adsa} mm³	$v_{III}(p_a)$ mm³	p_e mm	$v(p_e)$ mm³	v_{adse} mm³	δ_{des}
10	1,01	305	21	0,36	128	107	0,6
20	1,14	337	24	0,23	85	61	0,8
30	1,12	333	23	0,15	55	32	0,9
5	1,13	335	24	0,54	195	171	0,4
2	1,06	317	22	0,67	237	215	0,3

Die maximalen Fehler der Werte von $\delta(t$ betragen bei Zeiten über 5 sec etwa $\pm$ 1,5 Proz bei kleineren Zeiten etwa $+$ 3 Proz.

2. Der Anteil der aktivierten Adsorption

Die Isothermen von KB und SiW (Fig. und 10) zeigen einen Charakter, der auf ein

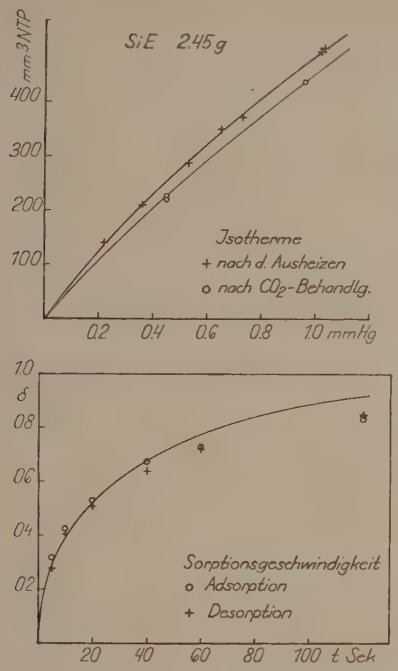


Fig. 9. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit des engporigen Silikagels SiE. Versuchsgas: CO_2; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm.

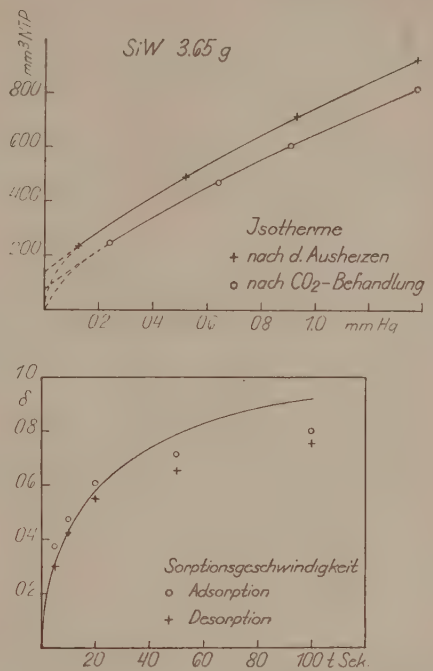


Fig. 10. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit des weitporigen Silikagels SiW. Versuchsgas: CO_2; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm.

komplexe Natur des gesamten Adsorptionsvorgangs schließen läßt. Bei kleinen Drucken nimmt die Adsorption sehr stark zu und geht bei größeren Drucken in einen fast linearen Anstieg über. Extrapoliert man diesen linearen Anstieg, so erhält man für $p = 0$ eine merkliche adsorbierte Menge. Diese ist unmittelbar nach dem Ausheizen größer als bei einer Wiederholungsisotherme nach Evakuieren bei 0° (Fig. 10). Ein ähnlicher Differenzeffekt zeigt sich beim SiE (Fig. 9). Daraus folgt, daß bei den Silikagelen und bei Kohle B zum Teil aktivierte Adsorption vorliegt, die sich der physikalischen überlagert[20]). Bei KA ist dieser Effekt nicht vorhanden (Fig. 7) und auch bei KM ist er wegen der einwandfrei linearen Isotherme und dem sonstigen Verhalten nicht anzunehmen.

Während sich das Gleichgewicht bei KM und KA in wenigen Minuten einstellt, wird der Druck bei SiE erst nach ungefähr 10 Minuten, bei SiW und KB erst nach etwa 30 Minuten konstant.

[20]) Dieselbe Erscheinung ist bereits beobachtet worden von A. I. Allmand und R. Chaplin, Proc. Roy. Soc. A **132**, 460 (1931), und zwar bei CO_2 an aktiven Kohlen bei 25° C und 10^{-2} bis 0,15 mm Hg.

Berechnet man die $\delta(t)$-Punkte mit der Isotherme des frisch ausgeheizten Adsorbens, so verläuft die Adsorption scheinbar viel schneller als die Desorption, berechnet man sie mit der Wiederholungsisotherme, wie das ja auch vernünftig ist, so erhält man die in den Figuren gezeichneten Punkte[21]).

Die fünf Adsorbenzien teilen sich also hinsichtlich ihres Adsorptionscharakters in zwei Gruppen. Davon ist die mit rein physikalischer Adsorption (KM und KA) zweifellos die einfachere. Deshalb sollen die theoretischen Betrachtungen zunächst an diesen beiden Adsorbenzien entwickelt und geprüft werden, um sie dann später auch auf die übrigen Adsorbenzien, genauer auf den physikalischen Anteil ihrer Adsorption anwenden zu können.

3. Deutung der Ergebnisse bei KM und KA; Diffusionstheorie.

Über die Diffusion von Gasen und Dämpfen in porösen Körpern sind schon häufig Berech-

[21]) Streng genommen müßte man, um eine exakte quantitative Auswertung zu ermöglichen, je einen $\delta(t)$-Wert für die physikalische und für die aktivierte Adsorption bestimmen.

nungen angestellt worden, und es ist besonders eine Formel, die in den Arbeiten immer wiederkehrt:

$$Q = \text{const.} \cdot \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot e^{-(2m+1)^2 \cdot \tau}\right] \quad (3a)$$

Q = insgesamt hinein- bzw. herausdiffundierte Menge, $\tau = \frac{\pi^2}{4L^2} \cdot t$; t = Zeit, L = Dicke der Diffusionsschicht.

J. W. Mc Bain[22]) wendet sie bereits im Jahre 1910 auf die Diffusion von Wasserstoff in Holzkohle an (wobei er annimmt, daß es sich um die Bildung einer „festen Lösung" handelt), gibt jedoch keine experimentelle Bestätigung. M. C. Mc Kay nennt sie die „Simple Diffusion Function"[23]) und hat sie tabelliert[24]).

R. M. Barrer und E. K. Rideal[25]) wenden die Formel (3a) auf ihre Geschwindigkeitsmessungen von H_2, N_2 und O_2 bei 78 bzw. 195° abs. an aktiver Kohle an, zeigen jedoch gleichzeitig, daß sich die Werte ebensogut mit einer einfachen e-Funktion darstellen lassen.

Eine ausführliche Theorie der Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Adsorbentien auf der Grundlage der Porendiffusion hat G. Damköhler gegeben[26]), wobei er formal wiederum zu Gl. (3a) gelangt. Die vorliegende Arbeit war ursprünglich als experimentelle Stütze dieser Theorie gedacht[27]). Im Hinblick auf die in Teil A dargestellten Hohlraumverhältnisse[28]) bedurfte es jedoch einer gewissen Umgestaltung der Theorie Damköhler's[29]). Für die Mikroporen war dort eine rund 1000mal so große Oberfläche gefunden worden wie für die Makroporen. Die Oberfläche der Makroporen wird von den Mikroporen gleichsam fjordartig durchsetzt. In den Makroporen muß also 1000mal soviel Gas transportiert werden, als wenn sie nur eine normale, glattwandige Oberfläche hätten. In jede Mikropore braucht jedoch nur soviel Gas einzuströmen, wie zur Absättigung ihrer im Vergleich mit den Makroporen als glatt anzusehenden Oberfläche nötig ist. Daher scheint die Annahme berechtigt, daß im wesentlichen die Transportgeschwindigkeit durch die Makroporen die gemessene Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt, daß dagegen die Mikroporen sich verhältnismäßig schnell absättigen und praktisch nur als Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche der Makroporen in Erscheinung treten. Wenn diese

bestimmen ja die Sorptionsgeschwindigkeit) in der Form geschrieben werden:

$$(\tau/t = \pi^2/4L^2 \cdot D_g/A).$$

Ersetzt man nun D_g und A ihrer Definition gemäß durch den Porenradius r; das Porenvolumen $V = 0{,}4 \cdot 0 \cdot r$ (grobe Näherung, s. S. 170) und das Adsorptionsvermögen n_1 (= die bei $p = 1$ mm Hg adsorbierte Gasmenge in mm³ NTP pro g Adsorbens), so erhält man hieraus:

$$\left(\frac{L^2}{r} = 0{,}1 \cdot \frac{V_{Makro}}{n_1} \cdot \frac{t}{\tau}\right).$$

Die numerische Auswertung dieser Beziehung gibt folgende Tabelle:

Tabelle IX.

	V_{Makro} cm³/g	t/τ sec	n_1 mm³	L^2/r cm	r cm	L cm	R cm
KA	0,67	2,5	500	345	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,19	0,15
KB	0,24	25	1480	400	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,12
SiE	0,14	40	185	3000	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,08	0,07

Die Werte für t/τ wurden dadurch erhalten, daß man statt der in den Fig. 7—10 gezeichneten $\delta(t)$-Kurven die entsprechenden Damköhler'schen Kurven durch die bei kleinen Zeiten gemessenen Punkte legte. Für r ist ein solcher Wert gewählt, daß die Porenlänge L von der Größenordnung der Kornradien R wird. Wie man sieht, ist das bei den Kohlen mit dem aus den Strukturdaten gefolgerten Makroporenradius von $r \simeq 10^{-4}$ cm möglich. Bei den Silikagelen ist die Übereinstimmung weniger gut (andersartige Struktur, s. S. 180). Die Meßergebnisse stehen also mit der Theorie von G. Damköhler nicht in Widerspruch. Daß trotzdem diese Theorie hier nicht übernommen wurde, hat rein praktische Gründe: In die Formel Damköhler's (a. a. O., S. 230) gehen an maßgebender Stelle die nur größenordnungsmäßig bekannten Porenradien und Porenlängen ein, während in der hier abgeleiteten Beziehung (9a) (S. 177) nur Größen auftreten, die sehr viel einfacher und genauer in makroskopischer Weise bestimmt werden können.

[22]) J. W. Mc Bain, Z. physik. Chem. **68**, 471 (1910).

[23]) A. T. Mc Kay, Trans. Faraday Soc. **28**, 721 (1932).

[24]) A. T. Mc Kay, Proc. physic. Soc. **42**, 235 (1930).

[25]) R. M. Barrer und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **149**, 231 (1935).

[26]) G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A. **174**, 222 (1935).

[27]) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Damköhler für die wohlwollende Förderung und Unterstützung beim Beginn der Arbeit herzlichst danken.

[28]) Daß für KM, deren Strukturkurve ja nicht aufgenommen wurde, grundsätzlich dasselbe gilt wie für KA und KB, darf man nach den unfangreichen Untersuchungen von P. Kubelka, a. a. O., und anderen Autoren als sicher annehmen.

[29]) Indessen können die erhaltenen Meßergebnisse auch im Sinne dieser Theorie ausgewertet werden. Der Verlauf der $\delta(t)$-Kurve nach der Damköhler'schen Formel (16) (a. a. O., S. 230) ist in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnet (mit $\tau = 0{,}91 \cdot t$) und die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut (vgl. hierzu Fußnote 31, S. 177). Die Gl. (15) bei Damköhler kann für die Makroporen (denn diese

Annahme zutrifft, so muß man die Adsorptionsgeschwindigkeit als Diffusion des Gases in das Adsorbenskorn hinein berechnen können.

Man stelle sich zu diesem Zweck vor, daß das Adsorbensmaterial auf Grund seiner Makroporen eine gewisse Durchlässigkeit für das Gas besitzt, die pro qcm Fläche, pro Einheit des Konzentrationsgefälles und pro Sekunde definiert werden kann, also einen effektiven Diffusionskoeffizienten D_i qcm/sec. Die Adsorbenskörner selbst sollen für die Ausführung der Rechnung als Kugeln gedacht werden. Es werden folgende Bezeichnungen gebraucht:

D_i = effektiver (innerer) Diffusionskoeffizient,

R = äußerer Kugelradius (Kornradius),

r = laufender Radius $0 \leqslant r \leqslant R$,

$c_g(r, t)$ = Konzentration im freien Porenraum; Gasmenge/ccm,

$n(t)$ = adsorbierte Gasmenge/g Adsorbens zur Zeit t,

n_1 = im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge/g Adsorbens bei $p = 1$ mm,

s und d = scheinbares und wahres spezifisches Gewicht des Adsorbens g/ccm,

$c_a(r, t)$ = Konzentration im Adsorbens, Gasmenge/ccm poröser Adsorbensmasse (adsorbiertes Gas + freies Gas im Porenraum) $c_a = n \cdot s + (1 - s/d) \cdot c_g$,

$A = (c_a - c_g)/c_g$ = Adsorptionsfaktor, unabhängig von c_g (also Annahme einer geradlinigen Isotherme). Es ist: $c_a = (1+A) \cdot c_g$. Bei den hier untersuchten Adsorbenzien wird $A = 100$ bis 1000 (Tabellen V und VII). Man kann also ohne Gefahr $c_a = A \cdot c_g$ setzen. Aus demselben Grunde darf man in der vorherigen Formel für c_a das zweite Glied vernachlässigen und $c_a = n \cdot s$ setzen. Es folgt damit für A:

$$A = \frac{n \cdot s}{c_g} = 0{,}76 \cdot s \cdot n_1 \quad (n_1 \text{ in mm}^3 \text{ NTP}).$$

Für den Diffusionsvorgang im Kugelinnern gilt:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{D_i}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{\partial c_g}{\partial r}\right). \tag{4a}$$

Betrachtet man statt c_a die Konzentration im freien Porenraum, die an allen Stellen der Kugel durch $c_g = c_a/A$ bestimmt ist, so wird:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{D_i}{A} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{\partial c_g}{\partial r}\right). \tag{5a}$$

Die Anfangs- und Randbedingungen sind:

	Desorption	Adsorption
für $t = 0$:	$c_g = c_0$ für $r < R$	$c_g = 0$ für $r < R$
	$c_g = 0$ für $r = R$	$c_g = c_0$ für $r = R$
für $r = R$:	$c_g = 0$	$c_g = c_0$

Zur Durchführung der Rechnung führt man zweckmäßig die Variable: $u = r \cdot c_g$ ein und erhält dadurch:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{D_i}{A} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \tag{6a}$$

mit entsprechend abgeänderten Grenzbedingungen für u. Die Lösung ist nun mit den üblichen Methoden für die Wärmeleitung in einem von zwei festen Ebenen begrenzten Körper durchführbar[30]). In den Ausdruck für u kann man dann wieder c_g einsetzen und daraus die zur Zeit t in der ganzen Kugel enthaltene Gasmenge durch Integration bestimmen:

$$n(t) = (1 + A) \cdot \int_0^R 4\pi r^2 \cdot c_g(r; t)\, dr.$$

Das Ergebnis lautet für die Desorption:

$$n(t) = (1 + A) \cdot c_0 \cdot R^3 \cdot \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi}{R}\right)^2 \frac{D_i}{A} \cdot \nu^2 \cdot t} \tag{7a}$$

und für die Adsorption:

$$n(t) = (1+A) \cdot c_0 \cdot R^3 \left[\frac{4}{3}\pi - \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi}{R}\right)^2 \cdot \frac{D_i}{A} \cdot \nu^2 \cdot t}\right] \tag{8a}$$

Bildet man nun

$$\delta_{des}(t) = \frac{n(0) - n(t)}{n(0)}$$

und

$$\delta_{ads}(t) = \frac{n(t)}{n(\infty)},$$

wobei $n(0)$ und $n(\infty)$ gleich $(1 + A) \cdot c_0 \, 4/3 \cdot \pi R^3$ zu setzen sind, so ergibt sich in beiden Fällen dieselbe Formel:

$$\delta(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\nu^2 \tau} \tag{9a}$$[31])

[30]) Vgl. z. B. Riemann-Weber, II. Teil, 8. Auflage (1935), 558.

[31]) Die gleiche Formel hat A. F. H. Ward, Proc. Roy. Soc. A **133**, 522 (1931), für die Diffusion von Wasserstoff in Kupferteilchen angewandt. Die entsprechende Endformel lautet bei Damköhler:

$$\delta(\tau) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot e^{-(2m+1)^2 \cdot \tau}$$

(a. a. O., Formel (16), S. 230).

Der geringe formale Unterschied gegenüber (9a) hat rein geometrische Ursachen; Damköhler berechnet die Diffusion in einen Zylinder hinein, während Formel (9a) für die Diffusion in eine Kugel gilt. Dieser Unterschied ist praktisch bedeutungslos; der wesentliche Fortschritt gegenüber der Theorie Damköhler's liegt vielmehr in der Bedeutung der exponentiellen Größe τ, also in Gl. (10a) (vgl. auch Fußnote 29, S. 176),

mit

$$\tau = \pi^2 \cdot \frac{D_i}{R^2 \cdot A} \cdot t. \qquad (10a)$$

Die Funktion (9a) ist in Fig. 11 graphisch dargestellt. Die Übertragung auf eine gemessene $\delta(t)$-Kurve geschieht einfach dadurch, daß man für ein bestimmtes δ_1 den gemessenen t_1-Wert und den zugehörigen τ_1-Wert feststellt. Die τ-Achse der Fig. 11 geht dann durch Multiplizieren mit $\frac{t_1}{\tau_1}$ in den Maßstab der t-Achse über.

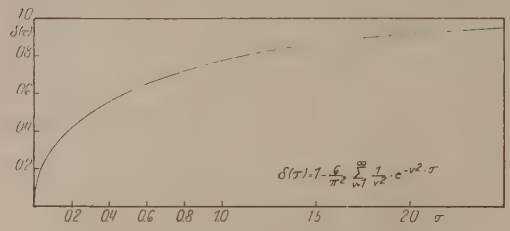


Fig. 11. Der theoretische Verlauf der isothermen Sorption bei reduziertem Zeitmaß τ.

In dieser Weise sind in den $\delta(t)$-Diagrammen von KM und KA (Fig. 6 und 7) die ausgezogenen Kurven erhalten. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Punkten ist befriedigend; auch bei KA, wenn man die kleinen Meßzeiten bedenkt.

Es ist nun nach (10a):

$$\frac{\tau_1}{t_1} = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{R^2 \cdot A}.$$

Setzt man hierin die Werte für A und R ein, so lassen sich die effektiven Diffusionskoeffizienten D_i berechnen. Die numerischen Werte für die in Frage kommenden Größen sind in Tabelle V angegeben. Der Kugelradius R läßt sich aus den auf S. 168 gegebenen Korndimensionen abschätzen; das scheinbare spezifische Gewicht für KA entnimmt man der Tabelle I, für KM ist es leicht aus Volumen und Gewicht einer Komprette zu berechnen: $s = G/\pi r^2 \cdot h = 0{,}35/1{,}13 \cdot 0{,}6 = 0{,}52$ g/ccm, die Werte für n_1 folgen aus den Isothermen (Fig. 6 und 7).

Zur Prüfung, ob diesen D_i-Werten physikalische Realität zukommt, wurde die Diffusionsgeschwindigkeit von CO_2 durch das Adsorbensmaterial direkt gemessen. Man kittete zu diesem Zweck ein scheibenförmiges Adsorbenskorn, bei KM eine ganze Komprette, mit weißem Siegellack in ein passendes Glasröhrchen ein, das wiederum in den einen Schenkel eines U-Rohres eingeschaltet wurde. Auf der einen Seite schloß man an dieses Rohr ein bekanntes Volumen V an (100 bis 1000 ccm), das mit etwa 1 mm CO_2 gefüllt war, auf der anderen Seite ließ man hinter einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle das oben beschriebene Pumpenaggregat arbeiten, das U-Rohr selbst wurde in ein Eiswasserbad getaucht.

Gemessen wurde die zeitliche Abnahme des Druckes p im Volumen V mit dem bei den Adsorptionsversuchen benutzten Mac Leod'schen Manometer. (Vorher wurde das betreffende Korn einige Male mit CO_2 beladen und wieder leergepumpt.)

Die zu irgendeiner Zeit im Volumen V enthaltene Gasmenge ist

$$m = \text{const} \cdot p \cdot V.$$

Für die in der Zeiteinheit durch das Adsorbenskorn vom Querschnitt F und der Dicke l ausströmende Gasmenge gilt:

$$\frac{dm}{dt} = -D_s \cdot F \cdot \frac{\text{const} \cdot p}{l}. \qquad (11a)$$

Der Druck nahm bei den Messungen immer so langsam ab, daß dieser lineare Ansatz zulässig ist. Die bei diesen Strömungsversuchen maßgebenden Diffusionskoeffizienten bezeichnen wir mit D_s. Setzt man für m seinen Wert ein, so wird

$$\text{const} \cdot V \cdot \frac{dp}{dt} = -D_s \cdot F_i \cdot \frac{\text{const} \cdot p}{l}.$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{D_s \cdot F}{V \cdot l} \cdot t; \qquad (12a)$$

p_0 = Anfangsdruck.

Solche Strömungsversuche wurden mit vier verschiedenen Kompretten von KM und mit drei verschiedenen Körnern von KA ausgeführt. Die gemessenen Drucke liegen, logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen, auf einer Geraden.

Bezeichnet man die Halbwertszeit mit $t_{0,5}$ (in Minuten), so wird

$$D_s = 0{,}69 \cdot \frac{V \cdot l}{60 \cdot t_{0,5} \cdot F} = 0{,}0115 \cdot \frac{V \cdot l}{t_{0,5} \cdot F} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Tabelle VI gibt die numerischen Werte für die sieben Körner. Der Vergleich der D_s-Werte unter sich zeigt, daß wirklich die Diffusion durch ein definiertes Medium gemessen wurde, nicht etwa durch Undichtigkeiten der Einkittung oder zufällige Spalten und Risse im Korn. Sonst wäre die Übereinstimmung bis auf einen Faktor 1,5 bis 2 nicht zu verstehen. Beim Vergleich der Werte von D_s mit denen von D_i muß man jedoch berücksichtigen, daß bei der Strömungsmethode die größeren Makroporen gegenüber den kleineren Makroporen viel mehr ins Gewicht fallen als bei der Adsorption, erstens, weil hauptsächlich die

großen Poren durch das ganze Korn hindurchgehen, und zweitens, weil durch einen einzigen Spalt im Korn der Wert von D_s schon viel zu groß ausfallen kann. So betrachtet, erscheint die Übereinstimmung der D_s- und D_i-Werte durchaus befriedigend.

Die bei Kohle M und Kohle A gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten sind also tatsächlich die Transportgeschwindigkeiten des Kohlendioxyds in den Makroporen.

Tabelle V. Diffusionskoeffizienten aus Sorptionsgeschwindigkeit.

	τ/t sec^{-1}	R cm	s g/cm^3	n_1 mm^3/g	A	D_i cm^2/sec
KM	0,065	0,5	0,52	290	115	0,19
KA	0,19	0,15	0,55	500	205	0,09

Tabelle VI. Diffusionskoeffizienten aus Strömungsversuchen.

	V cm^3	l cm	F cm^2	$t_{0,5}$ Min.	D_s cm^2/sec.
KM I	975	0,6	1,13	19	0,31
KM II	1030	0,58	1,13	25	0,24
KM III	1030	0,6	1,13	25	0,24
KM IV	1030	0,6	1,13	19	0,32
KA I	305	0,15	0,10	38	0,14
KA II	115	0,25	0,12	26	0,11
KA III	285	0,20	0,10	34	0,19

4. Die Geschwindigkeit bei zum Teil aktivierter Adsorption.

Bei Kohle B und den Silikagelen genügen die gemessenen $\delta(t)$-Werte nicht der Diffusionsformel (9a), was bei der komplexen Natur ihrer Adsorption ja nicht verwunderlich ist. Immerhin darf man annehmen, daß bei kleinen Zeiten die Störung durch die aktivierte Adsorption noch nicht merklich wird, sondern daß sie erst eintritt, wenn die physikalischen Vorgänge im wesentlichen abgelaufen sind. Es erscheint daher vernünftig, die bei kleinen Zeiten gemessenen $\delta(t)$-Werte durch eine Diffusionskurve nach Fig. 11 anzunähern[32]). Das ist in den Fig. 8 bis 10 geschehen. Man sieht, daß bei größeren Zeiten die gemessenen Geschwindigkeiten hinter den nach der Diffusionstheorie zu erwartenden zurückbleiben. Die Differenz entspricht der weit langsamer fortschreitenden aktivierten Adsorption[33]).

[32]) Verfasser ist sich dabei dessen bewußt, daß die Anwendung der Diffusionsformel auf die aus den dualistischen Isothermen gewonnenen $\delta(t)$-Werte streng genommen nicht zulässig ist, sondern daß die $\delta(t)$-Werte vorher noch auf die physikalische Adsorption korrigiert werden müßten (vgl. Fußnote 21, S. 175). Diese Korrektion hat jedoch auf die hier ausgeführten qualitativen Betrachtungen keinen Einfluß.

Die Diffusionskoeffizienten, die man aus den in Fig. 8—10 gezeichneten Kurven ableiten kann, sind in Tabelle VII gegeben. Tabelle 8 zeigt zum Vergleich die Ergebnisse einiger Strömungsversuche. Für die Geschwindigkeit der physikalischen Adsorption von KB scheint demnach grundsätzlich dasselbe zu gelten wie bei den anderen Kohlen. Beim SiW gelang der Strömungsversuch nur mit einem dünnen, scheibenförmigen Stück; bei normalen, kugeligen Körnern zeigte sich nach Stunden kaum Druckabnahme. Dasselbe traf zu bei SiE. Auf weitere Strömungsversuche mit den Silikagelen wurde daher verzichtet.

Tabelle VII. Diffusionskoeffizienten aus Sorptionsgeschwindigkeit.

	τ/t sec^{-1}	R cm	s g/cm^3	n_1 mm^3/g	A	D_i cm^2/sec
KB	0,025	0,12	0,89	1480	1000	0,036
SiE	0,017	0,07	1,10	185	155	0,0013
SiW	0,021	0,15	0,76	180	105	0,005

Tabelle VIII. Diffusionskoeffizienten aus Strömungsmessungen.

	V cm^3	l cm	F cm^2	$t_{0,5}$ Min.	D_s cm^2/sec
KB . .	115	0,10	0,08	35	0,047
SiW . .	115	0,07	0,10	88	0,010

5. Zusammenfassung und Verallgemeinerung der Ergebnisse.

Kohle M und Kohle A können gleichsam als Modellsubstanzen der aktiven Kohlen angesehen werden. Die Kompretten von KM sind aus sehr feinem Kohlepulver gepreßt, und auch die Körner von KA dürften, ihrem mikroskopischen Aussehen und sonstigen Verhalten nach zu urteilen, Schwamm- oder Kugelhaufwerk-Struktur besitzen (siehe Fig. 4). Es ist durchaus plausibel,

[33]) A. Lendle, Z. physik. Chem., Abt. A. **172**, 77 (1935), stellt z. B. bei der Adsorption von Sauerstoff an Kohle bei normalen Drucken ähnliche Verhältnisse in sehr verstärktem Maße fest, wie sie hier bei kleinen Drucken für CO_2 gefunden wurden. Auch er deutet die beiden Arten der Adsorption im obigen Sinne (physikalische Adsorption + chemische Adsorption bzw. Reaktion an besonders aktiven Stellen). Den zeitlichen Verlauf der chemischen Adsorption kann er durch den empirischen Ansatz:

$$n(t) = A \cdot (1 - e^{-kt})$$

darstellen. Diesen Ansatz findet man in der Literatur allgemein für den Verlauf der aktivierten Adsorption, und er kann natürlich im Bedarfsfalle der Diffusionsformel (9a) entsprechend dem Anteil der aktivierten Adsorption überlagert werden.

daß bei einem solchen Aufbau die Diffusionsgeschwindigkeiten bei der Sorption und bei den Strömungsversuchen größenordnungsmäßig dieselben sein müssen, denn das ganze Korn ist gerade wegen seiner unregelmäßigen Struktur doch ein homogenes Stück.

Da dieses Strukturbild mehr oder weniger für alle aktiven Kohlen gilt[34]), darf man annehmen, daß die Beziehung (9a) auch bei anderen aktiven Kohlen wenigstens annähernde Gültigkeit besitzt.

Das Wesentlichste an dieser Gleichung ist der Exponent

$$\tau = \pi^2 \cdot \frac{D_i}{R^2 \cdot A} \cdot t. \qquad (10\,a)$$

Er besagt, daß die Sorptionsgeschwindigkeit eines bestimmten Gases an verschiedenen Kohlen proportional ist ihrer Makroporosität (D_i), umgekehrt proportional ihrer Mikroporosität oder Adsorptionsfähigkeit (A) und umgekehrt proportional dem Quadrat des Korndurchmessers. Die Größe D_i/R^2A kann als Kenngröße der (isothermen) Sorptionsgeschwindigkeit aktiver Kohlen angesehen werden. Zu ihrer größenordnungsmäßigen Bestimmung genügt eine Messung des Strömungswiderstandes zur Ermittlung von D_i, ein Isothermenpunkt für A und eine Schublehre für R. Beim Übergang zu einem anderen Gase ändert sie sich mit $\frac{A_1}{A_2}\sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$ (M = Molgewicht)[35]), beim Übergang zu einer anderen Temperatur mit $e^{-\frac{Q}{RT}}$ (Q = Adsorptionswärme).

Bei den Silikagelen ist von vornherein eine weniger scharfe Abgrenzung des Mikro- und Makrosystems zu erwarten. Ihre innere Struktur hat man sich vielmehr ihrer Entstehung gemäß als zusammenhängendes Adernetzwerk vorzustellen[36]), wobei die Poren von der Kornoberfläche ins Innere hinein allmählich immer enger werden. Ein solches Strukturbild stimmt überein mit den Kondensationsisothermen von SiW (Fig. 1) und der entsprechenden von H. N. Holmes und A. L. Elder, a. a. O., untersuchten Silikagele (Fig. 3), mit mikroskopischen Beobachtungen und schließlich auch mit dem Mißlingen der direkten Durchströmungsversuche.

Bei einem solchen Hohlraumsystem sind natürlich Abweichungen von der Formel (9a) zu erwarten. Da jedoch die rechnerische Behandlung dieses Systems sehr viel schwieriger ist, erscheint es angebracht, die gefundene Beziehung auch hierbei als Näherungsformel zu verwenden, wenn man auch auf die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_i durch einen einfachen Durchströmungsversuch verzichten muß.

II. Die Wärmeleitung als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit.

1. Die Experimente.

a) Geschwindigkeitsmessungen. Um den Einfluß der bei der Sorption entwickelten

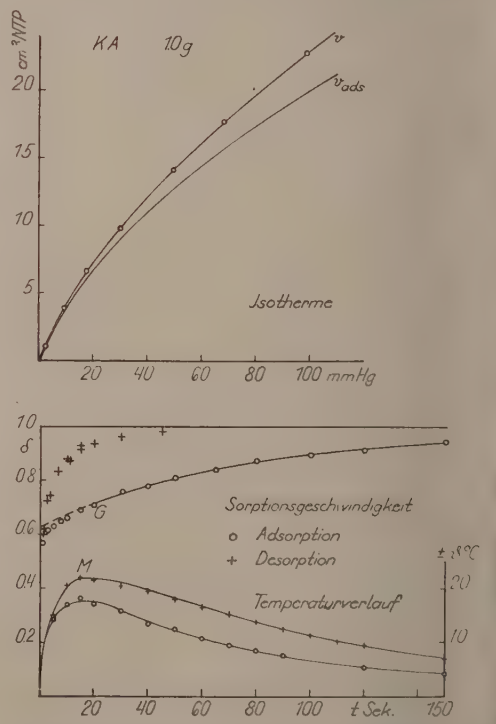


Fig. 12. Isotherme, Sorptionsgeschwindigkeit und Temperaturverlauf der weitporigen Kohle KA bei einem Anfangsdruck von 100 mm CO_2. Außentemperatur: 0° C.

[34]) Bei aktiven Kohlen, in denen noch die Holzfaserstruktur erhalten ist, wird dagegen die Adsorptionsgeschwindigkeit in Richtung der Fasern größer sein als senkrecht dazu. Trotzdem darf man auch hier noch eine annähernde Gültigkeit der Gl. (9a) erwarten, da es ja, wie in Fußnote 31, S. 177, gezeigt wurde, für die Form der Gleichung nicht viel ausmacht, ob die Diffusion radial in eine Kugel oder axial in einen Zylinder hinein erfolgt.

[35]) Denn bei Knudsen'scher Diffusion ist ja D_i proportional $\frac{1}{\sqrt{M}}$, vgl. M. Knudsen a. a. O. oder auch K. F. Herzfeld a. a. O.

[36]) Vgl. z. B. E. A. Hauser und C. E. Reed, J. physic. Chem. 41, 911 (1937), die die Gelbildung ultramikroskopisch verfolgten.

bzw. verbrauchten Wärme zu untersuchen, wurden ähnliche Versuche wie im vorigen Abschnitt bei Drucken von $p_a = 100$ mm Hg ausgeführt. Apparatur und Meßverfahren waren dieselben wie oben, allein das Mac Leod'sche Manometer in Fig. 5 wurde durch ein gewöhnliches U-Rohr-Manometer ersetzt. Die Isothermen wurden unmittelbar mit der Gasbürette B aufgenommen. Die Fig. 12 und 13 zeigen (oben) die Isothermen von KA und SiE (nur diese beiden Adsorbenzien wurden hier untersucht). Sie sind unabhängig davon, ob sie unmittelbar nach dem Ausheizen aufgenommen wurden oder nach vorheriger CO_2-Behandlung, und auch wenn die Adsorbenzien überhaupt nur bei Zimmertemperatur abgepumpt und mit CO_2 ausgespült wurden, ergaben sich fast dieselben Isothermen. Die $\delta(t)$-Werte (Fig. 12 und 13 unten) erwiesen sich völlig unabhängig von diesen Variationen der Vorbehandlung. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Zeiten über 5 Sekunden etwa $\pm$ 1 Proz.

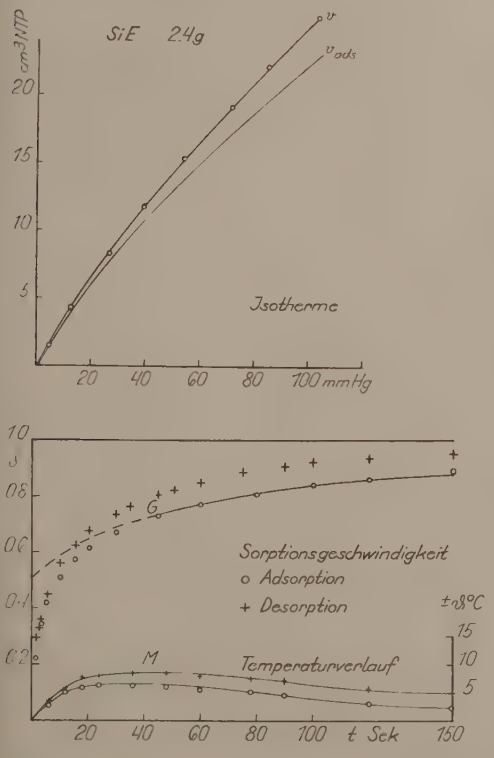


Fig. 13. Isotherme, Sorptionsgeschwindigkeit und Temperaturverlauf des engporigen Silikagels SiE bei einem Anfangsdruck von 100 mm CO_2. Außentemperatur: 0° C.

b) Temperaturmessungen. Zur Feststellung des Temperaturverlaufs im Adsorbens wurden einzelne Körner angebohrt (gewöhnlicher 0,3 mm-Spiralbohrer) und in die Löcher Thermoelemente von 0,1 mm Kupfer- und Konstantandraht gesteckt, so daß die Lötstelle ungefähr in Kornmitte lag (siehe Fig. 15, Thermoelement IV_1). Beim SiE wurde zu diesem Zweck ein besonders großes Korn von etwa 2 mm Durchmesser ausgesucht. Die Adsorptionskugel *A* (Fig. 5) war von den zu untersuchenden Proben etwa zur Hälfte angefüllt, und das Korn mit dem Thermoelement wurde in die Mitte dieser Halbkugelschicht dirigiert. Die gemessenen Temperaturkurven sind in die Geschwindigkeitsdiagramme der Fig. 12 und 13 mit eingetragen. Man sieht, daß mit dieser relativ rohen Meßmethode schon ganz erhebliche Wärmeeffekte nachgewiesen werden können[37]).

Zur Ermittlung der räumlichen Temperaturverteilung wurde der Verlauf nacheinander an fünf verschiedenen Stellen in verschiedenen Körnern beobachtet. Die bei der Desorption aufgenommenen Kurven zeigt Fig. 14, bei der Adsorption zum Teil Fig. 19. Korn I lag, wie oben beschrieben in der Mitte der Halbkugelschicht, Korn II am Boden, Korn III am oberen, äußeren Rande. Korn IV hatte dieselbe Lage wie

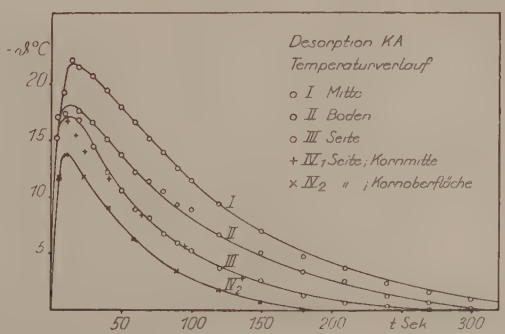


Fig. 14. Der Temperaturverlauf an verschiedenen Stellen des Adsorptionsgefäßes und eines einzelnen Kohlekorns bei KA.

[37]) Die einzigen Messungen ähnlicher Art, die Verfasser in der Literatur auffinden konnte, sind die von A. W. Lykow über den Temperaturverlauf in Chromleder (Kolloid-Z. **71**, 333 [1935]) und in Zellulosekugeln (Kolloid-Z. **74**, 179 [1936]) während der Sorption von Wasserdampf aus feuchter Luft. Seine Temperaturkurven sind von demselben Typ wie die in den Fig. 15, 16 und 23 dargestellten. Jedoch läßt sich aus dem Temperaturverlauf nicht auf die Sorptionsgeschwindigkeit schließen, wie in vorliegender Arbeit weiter unten geschieht, da diese Geschwindigkeit hier von der langsamen Diffusion des Wasserdampfs durch das kompakte Material bestimmt wird.

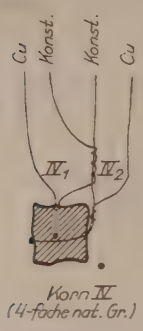


Fig. 15. Die Anbringung der Thermoelemente in der Mitte und auf der Oberfläche eines Kornes von KA.

Korn III, besaß aber zwei Thermoelemente IV_1 und IV_2, die, wie Fig. 15 darstellt, in Kornmitte und an der äußeren Kornoberfläche angebracht waren (dem Eiswasserbad zugekehrt). Aus den Kurven der Fig. 14 und 19 geht hervor, daß die Temperaturgradienten innerhalb der Adsorbensschicht zwar beträchtlich sind, daß man jedoch bei einer quantitativen Behandlung näherungsweise mit einem mittleren Temperaturverlauf $\overline{\vartheta}(t)$ der gesamten Adsorbensmasse wird rechnen dürfen.

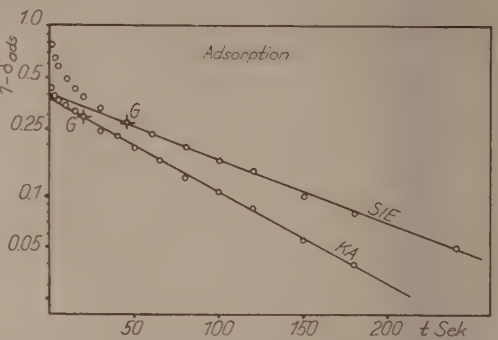


Fig. 16. Der Verlauf der Adsorption bei hohem Außendruck, logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

2. Die Theorie.

a) Die Adsorptionskurven. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß der Verlauf der Ad- und Desorption unter diesen Umständen wesentlich vom Wärmetransport beeinflußt wird. Z. B. zeigen die Adsorptionskurven der Fig. 12 und 13 bei größeren Zeiten eine auffallende Ähnlichkeit mit den Temperaturabfallkurven. Tatsächlich läßt sich der Fortgang der Adsorption in diesem Gebiet durch eine Funktion von der Form

$$\delta_{ads}(t) = 1 - a \cdot e^{-kt} \qquad (1b)$$

darstellen, deren Verlauf in den Figuren eingezeichnet und — gestrichelt — nach kleinen Zeiten zu extrapoliert ist. Es soll deshalb zunächst die Geschwindigkeit der Adsorption näher betrachtet werden. Die Einmündung der gemessenen Kurven in die e-Funktion (Punkt G) erfolgt zeitlich ein wenig später als das Durchschreiten des Temperaturmaximums (Punkt M). Die logarithmische Darstellung der Adsorptionskurven (Fig. 16) zeigt die Verhältnisse besonders deutlich. Hiernach besteht der Adsorptionsvorgang aus zwei Abschnitten: einem Anlaufvorgang, der im einzelnen ziemlich kompliziert sein kann (im wesentlichen Aufheizung des Adsorbens) und einem nach einer e-Funktion verlaufenden Abklingvorgang, der offenbar mit dem Temperaturausgleich (Newton'sches Abkühlungsgesetz) zusammenhängt.

Um die Vorstellung zu präzisieren, ist es zweckmäßig, die Zustandsänderung des Adsorbens während der Adsorption im Isothermenfeld (Fig. 17) zu verfolgen. Zur Zeit $t = 0$ sei

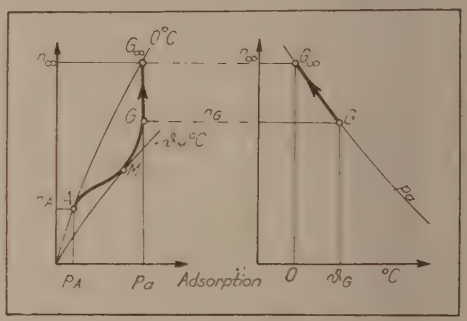


Fig. 17. Der Verlauf der Adsorption mit Wärmeeffekten, qualitativ dargestellt im Isothermenfeld (links) und im Isobarenfeld (rechts). Anlaufperiode A-G und Gleichgewichtsperiode G—G∞.

der Zustand durch den Punkt A (n_A, p_A) dargestellt. Wir behandeln hier gleich den allgemeineren Fall, daß das Adsorbens zur Zeit 0 schon mit einer Gasmenge n_A unter dem Gleichgewichtsdruck p_A beladen ist. Nun steigt der Außendruck plötzlich auf den Wert p_a. Das Adsorbens erwärmt sich und wandert von der 0°-Isotherme weg nach höheren Isothermen. Die Erhitzung dauert so lange an, wie die freiwerdende Adsorptionswärme größer ist als die abgeleitete Wärme. Sobald die weggeleiteten Wärmemengen überwiegen, wird das Maximum durchschritten, und das Adsorbens kühlt sich wieder ab. Schließlich kommt es zu einem Punkt G, wo es sich im Adsorptionsgleichgewicht befindet mit dem Außendruck p_a, jedoch noch nicht im Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung. Von jetzt an ist der Fortgang der Adsorption nur abhängig von dem Wärmetransport nach außen. Das Adsorbens bleibt dauernd im Adsorptionsgleichgewicht und gleitet längs der Isobare des Druckes p_a (Fig. 17

rechts) in das Temperaturgleichgewicht, also ins endgültige Gleichgewicht G_∞ hinein.

Daß der oben erwähnte Punkt G mit der Einmündung der Adsorptionskurve in die e-Funktion identisch ist, wird die nachfolgende Rechnung zeigen. Unmittelbar läßt sich jedoch einsehen, daß dieser Punkt zeitlich immer hinter dem Temperaturmaximum liegen muß. Höchstens im Grenzfall kann er in das Maximum hineinrücken.

Für die quantitative Behandlung werden folgende Bezeichnungen gebraucht:

R = innerer Radius eines kugelförmigen, vollständig mit Adsorbenskörnern gefüllten Gefäßes,

r = Laufradius $0 \leqslant r \leqslant R$,

$\vartheta(r, t)$ = Temperatur an der Stelle r zur Zeit t,

$\overline{\vartheta}(t) = \frac{1}{4/3\,\pi R^3} \cdot \int_0^R 4\pi r^2 \vartheta(r, t)\, dr$ = mittlere Temperatur,

$n(r, t)$ = an der Stelle r zur Zeit t adsorbierte Gasmenge in Molen/g Adsorbens

$\overline{n}(t) = \frac{1}{4/3\,\pi R^3} \cdot \int_0^R 4\pi r^2 \cdot n(r, t)\, dr$ = mittlere adsorbierte Menge,

Q = Adsorptionswärme cal/Mol,

c = spezif. Wärme des Adsorbens cal/g · ° C.

γ = Schüttgewicht des Adsorbens,

λ = effektive Wärmeleitfähigkeit durch die Adsorbensschicht cal/cm · sec · ° C.

Während des ganzen Vorgangs gilt die Wärmebilanzgleichung

$$\gamma \cdot c \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \gamma \cdot Q \cdot \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\lambda}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right). \quad (2\,b)$$

Nachdem der Zustand des Adsorbens den Punkt G passiert hat, befindet er sich auf der Isobaren des Außendrucks p_a. Daher gilt für diesen Abschnitt des Vorgangs zweitens die Beziehung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}, \quad (3\,b)$$

die, in (2b) eingeführt,

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\gamma \cdot \left[c - Q \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a}\right]} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right) \quad (4\,b)$$

liefert. Diese Gleichung beschreibt den Abklingvorgang. Die fortschreitende Adsorption bewirkt formal lediglich eine scheinbare Vergrößerung der spezifischen Wärme von c auf $c - Q \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a}$ ($\frac{\partial n}{\partial \vartheta}$ ist negativ und kann, wie weiter unten geschehen, in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen werden). Gleichung (4b) wäre also nach den üblichen Methoden lösbar, wenn man die Anfangsbedingung kennen würde. Diese Anfangsbedingung ist aber die durch den Anlaufvorgang entstandene Temperaturverteilung[38]), und im Anlaufvorgang überlagern sich Diffusion und Wärmeeffekte in komplizierter Weise. Man könnte daher für die Anfangsbedingung der Gleichung (4b) nur Näherungsannahmen machen. Uns kommt es hier jedoch nicht auf die Temperaturverteilung im einzelnen an, sondern auf die gesamte, zur Zeit t adsorbierte Gasmenge. Daher genügt hier eine mehr summarische Auswertung, und wir führen zu diesem Zweck in (4b) die mittlere Temperatur $\overline{\vartheta}(t)$ ein.

Dadurch erhalten wir

$$\frac{d\overline{\vartheta}}{dt} = \frac{\lambda}{\gamma\left[c - Q \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a}\right]} \cdot \frac{3}{R} \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial R}\right)_{r=R}. \quad (5\,b)$$

Hierin ist $\lambda \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)_{r=R}$ die Wärmestromdichte durch die äußere Oberfläche der Adsorbensmasse. Wir setzen dafür

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{\overline{\vartheta}}{W}, \quad (6\,b)$$

wobei W den effektiven Wärmeübergangswiderstand von der Oberfläche der außen liegenden Adsorbenskörner bis ins Temperaturbad hinein bedeutet (W wird weiter unten experimentell bestimmt). Es wird also der gesamte Temperaturgradient in die Übergangsschicht Adsorbensmasse —Temperaturbad verschoben. Daß dieser Ansatz physikalisch nicht sinnlos ist, zeigten ja die oben besprochenen Temperaturmessungen.

Damit vereinfacht sich Gl. (5b) zu

$$\frac{d\overline{\vartheta}}{dt} = \frac{\overline{\vartheta}}{W \cdot m\left[c - Q \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a}\right]}, \quad (7\,b)$$

worin $m = 4/3 \cdot \pi R^3$ die gesamte Adsorbensmenge bezeichnet. $\left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a}$ kann in erster Näherung als temperaturunabhängig — also das Isobarenstück GG_∞ in Fig. 17 als geradlinig — angesehen werden (wieweit dies für KA erfüllt ist, zeigt Fig. 18). Dann ergibt die Integration von (7b) von t_G bis t

$$\overline{\vartheta}(t) = \overline{\vartheta}_G \cdot e^{-k(t - t_G)}, \quad (8\,b)$$

worin

$$k = \frac{1}{W \cdot m\left[c - Q \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a}\right]} \quad (9b)$$

[38]) Abgesehen davon, daß die Gültigkeit der Gleichung (4b) an den verschiedenen Stellen der Adsorbensmasse zu verschiedenen Zeiten einsetzt.

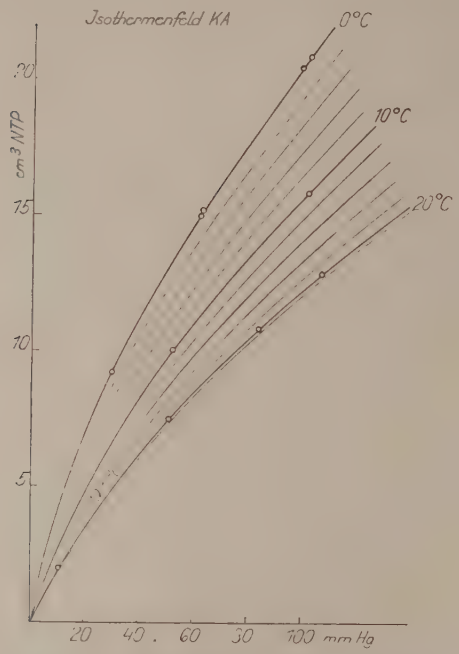


Fig. 18. Das Isothermenfeld der Kohle KA. Versuchsgas: CO_2.

und $\overline{\vartheta}_G$ = mittlere Temperatur zur Zeit t_G. Mit derselben Annahme erhält man für die adsorbierte Gasmenge (pro g Adsorbens) einfach

$$\overline{n}(t) = n_\infty + \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \overline{\vartheta}\,(t). \qquad (10b)$$

Nun kann man bilden

$$\delta_{ads}(t) = \frac{\overline{n}(t) - n_A}{n_\infty - n_A} = 1 + \frac{1}{n_\infty - n_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \overline{\vartheta}_G \cdot e^{-k(t-t_G)} = 1 - a \cdot e^{-kt} \qquad (11b)$$

mit

$$a = -\frac{1}{n_\infty - n_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \overline{\vartheta}_G \cdot e^{+kt_G} \qquad (12b)$$

und k wie in Gl. (9b).

Der Form nach stimmt die Beziehung (11b) also mit der empirisch gefundenen Gl. (1b) überein.

Die numerische Prüfung der Theorie geschieht im folgenden in doppelter Weise: erstens durch Vergleich der empirisch gefundenen Werte von k und a mit den aus (9b) und (12b) berechneten, zweitens durch Vergleich des gemessenen Temperaturverlaufs mit dem aus der Adsorptionskurve erhaltenen. Beide Methoden werden für KA durchgeführt.

1. Methode: Aus den Fig. 12 und 16 ergibt sich $k = 0{,}0125\ \text{sec}^{-1}$; $a = 0{,}37$.

Für die in (9b) vorkommenden Größen hat man

$m = 1$ g,

$\left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{100\text{ mm}} = -0{,}4$ ccm/° C $= -1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mole pro ° C im Mittel zwischen 0 und +20° (aus dem Isothermenfeld Fig. 18),

$Q = 6500$ cal/Mol im Mittel zwischen 0 und 20 ccm/g Kohle (ebenfalls aus Fig. 18),

$c \simeq 0{,}20$ nach Landolt-Börnstein (cal/° C),

Für W, den effektiven Wärmeleitwiderstand, ergab sich[39]): $W = 255$ sec.° C/cal.

Setzt man alle gegebenen Werte in Gl. (9b) ein, so ergibt sich:
$k = {}^1/_{255}\,(0{,}2 + 6500 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}) = 0{,}0123\ \text{sec}^{-1}$.
Diese frappante Übereinstimmung mit dem empirischen Wert ist natürlich Zufall, zumal die Wärmeleitfähigkeit von Ar 20 Proz. größer ist als die von CO_2 (siehe Fußnote 39).

Zur Auswertung der Gl. (12b) braucht man noch

$$\frac{1}{n_\infty - n_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{100\text{ mm}} = -\frac{0{,}4}{20{,}5} = -0{,}02 \quad \text{(aus Fig. 18)}$$

$\overline{\vartheta}_G \simeq 14°$ C (aus Fig. 12)

$t_G = 20$ sec (aus Fig. 12)

[39]) Dieser Wert wurde auf folgende Weise bestimmt: das Adsorptionsgefäß wurde anstatt mit CO_2 mit 100 mm Ar angefüllt, das eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit besitzt. (Nach Landolt-Börnstein: $\lambda_{CO_2} = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cal/cmsec° C, $\lambda_{Ar} = 4{,}1 \cdot 10^{-5}$ cal/cmsec° C bei 0° C.) Nun brachte man das Gefäß auf etwa 50° C, tauchte es dann rasch in ein luftdurchperltes Eiswasserbad, wie es auch zu den Geschwindigkeitsmessungen benutzt worden war, und beobachtete mit dem Thermoelement in der Mitte der Adsorbensschicht den Temperaturverlauf. Aus dem Gl. (7b) analogen linearen Ansatz:

$$\frac{d\overline{\vartheta}}{dt} = -\frac{\overline{\vartheta}}{m \cdot c \cdot W}$$

berechnet man:

$$\ln \frac{\overline{\vartheta}(t)}{\vartheta(0)} = -\frac{t}{m \cdot c \cdot W},$$

und in der Tat stellten die gemessenen Temperaturkurven in der Form $\log \vartheta$ gegen t aufgetragen, gerade, einander parallele Linien dar (der Unterschied zwischen $\overline{\vartheta}$ und dem gemessenen ϑ_{Max} ist hierbei für die größenordnungsmäßige Bestimmung von W zu vernachlässigen). Aus ihrer Neigung wurde

$m \cdot c \cdot W = 51$ sec

$W = 255$ sec° C/cal

berechnet.

und berechnet daraus: $a = 0{,}02 \cdot 14 \cdot e^{0{,}0125 \cdot 20} = 0{,}36$ in Übereinstimmung mit dem empirischen Wert.

2. Methode: Aus der Adsorptionskurve (Fig. 12) und dem Isothermenfeld (Fig. 18) wurde unter der Annahme, daß in jedem Augenblick Adsorptionsgleichgewicht herrscht, der Verlauf des Temperaturabfalls berechnet. Er ist in Fig. 19 zusammen mit den in der Mitte und am Rande der Adsorptionsschicht gemessenen Temperaturkurven aufgetragen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie nur wünschen kann.

Aus all dem ergibt sich, daß die zur Durchführung der Rechnung gemachten Vereinfachungen, insbesondere die Einführung der mittleren Temperatur, zulässig sind und zu einem Ergebnis führen, das mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Dasselbe dürfte für SiE gelten, denn es ist ja in der Theorie nichts über die spezielle Art des Adsorbens enthalten[40]).

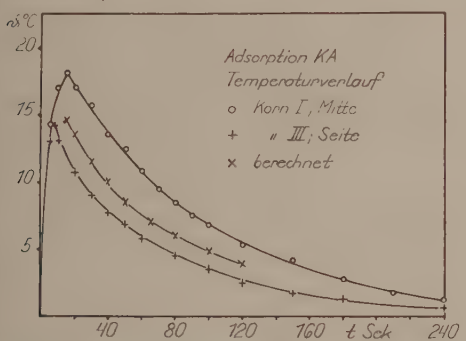


Fig. 19. Vergleich des an verschiedenen Stellen des Adsorptionsgefäßes gemessenen Temperaturverlaufs mit dem berechneten mittleren Verlauf.

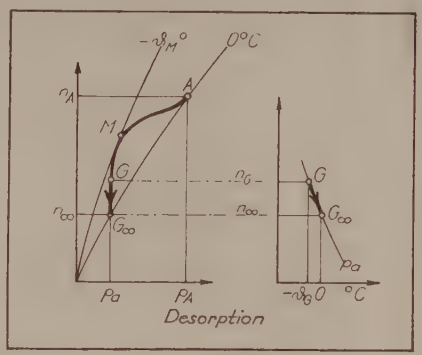


Fig. 20. Der Verlauf der Desorption mit Wärmeeffekten, qualitativ dargestellt im Isothermenfeld (links) und im Isobarenfeld (rechts). Anlaufperiode A—G und Gleichgewichtsperiode G—G∞.

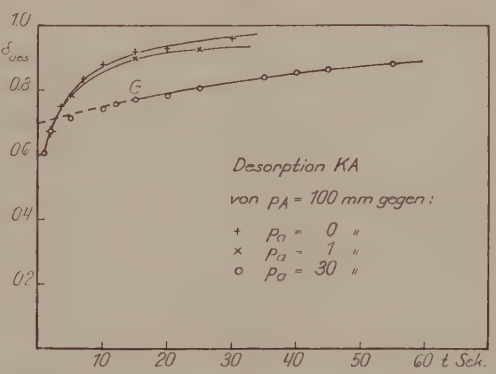


Fig. 21. Die allmähliche Verkümmerung der Gleichgewichtsperiode bei der Desorption beim Übergang zu immer geringeren Außendrucken.

b) Die Desorptionskurven. Bei der Desorption sind die Verhältnisse nur wenig anders als bei der Adsorption. Fig. 20 zeigt den Verlauf der Desorption von einem Anfangsdruck p_A gegen einen endlichen Außendruck p_a im Isothermenfeld. Wie man sieht, kann sich der nach der e-Funktion verlaufende Abklingvorgang $G \rightarrow G_\infty$ nur dann ausbilden, wenn die Desorption wirklich gegen einen endlichen äußeren Druck p_a erfolgt.

Dies wurde durch Desorptionsmessungen gegen stufenweise abnehmenden Außendruck bestätigt (Fig. 21). Die Desorptionskurve gegen $p_a = 30$ mm ist von demselben Typ wie die Adsorptionskurve in Fig. 12. Die Rechnung ergibt, daß die Gleichungen (8b) bis (12b) in unveränderter Form auch für die Desorption gelten, und für die obige Desorptionskurve lassen sich die Konstanten k und a ebenfalls aus den Beziehungen (9b) und (12b) berechnen. Doch soll auf die numerische Durchführung hier verzichtet werden.

Mit abnehmendem Außendruck verliert der Vorgang $G \rightarrow G_\infty$ immer mehr an Bedeutung, bis schließlich bei $p_a = 0$ G und G_∞ im Nullpunkt des Isothermenfeldes zusammenfallen. Die dann gemessenen Desorptionsgeschwindigkeiten — das sind die in den Fig. 12 und 13 dargestellten — werden zwar auch noch wesentlich durch den Wärmetransport bestimmt, nur kann man sie nicht berechnen, da zur Wärmebilanzgleichung (2b) die zweite Beziehung fehlt, die man braucht, um die beiden Unbekannten $\bar{\vartheta}$ und $\bar{n}$ zu bestimmen.

[40]) Ebenso ist nichts über die spezielle Art der Adsorption vorausgesetzt. Die Theorie kann z. B. in unveränderter Form auch auf die Kapillarkondensation angewandt werden.

3. Zusammenfassung.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist offenbar die starke Unsymmetrie in der Ad- und Desorption. Der Grund dieser Verschiedenartigkeit ist unmittelbar einzusehen: bei der Adsorption kann sich der zu dem Außendruck gehörige Gleichgewichtszustand verhältnismäßig schnell einstellen, während bei der Desorption gegen verschwindenden Außendruck ein solcher hemmender Gleichgewichtszustand entweder gar nicht oder höchstens gegen Ende der Entleerung erreicht wird.

Mit der Geschwindigkeit sind natürlich auch die Temperatureffekte bei der Desorption größer als bei der Adsorption. Diese Verstärkung der Temperatureffekte hat jedoch noch eine zweite Ursache: bei der Desorption wird das Gas aus den Kornzwischenräumen herausgezogen, und dadurch nimmt die Wärmeleitfähigkeit der gesamten Adsorbensmasse wesentlich ab. Auf diese Weise erklären sich die bei der Ad- und Desorption gefundenen Unterschiede im Temperaturverlauf.

Die durch die Wärmeeffekte hervorgerufene Verschiedenartigkeit der Ad- und Desorption wird hier deshalb so besonders stark hervorgehoben, weil sie bei der Sorption mit strömenden Gasen — soweit dort merkliche Wärmeeffekte auftreten — gewiß eine Rolle spielen wird[41]) und weil man bisher bei Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit diese Fragen anscheinend vollständig vernachlässigt hat.

[41]) Im folgenden Kapitel werden Unterschiede in der Ad- und Desorption beim Betrieb mit strömendem Trägergas noch eingehend behandelt werden, die hier allerdings nicht auf Wärmeeffekten beruhen.

Schluß folgt.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kapillarsysteme XXII$_2$.

Das Dialysepotential.

(Eingegangen am 6. Dezember 1938)

Von Erich Manegold und Karl Kalauch.

Um die Ursache und den Mechanismus der Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen näher kennenzulernen, ist es zweckmäßig, zunächst die Ursachen zu diskutieren, die das Auftreten eines Dialysepotentials bedingen. Beide Erscheinungen sind letzten Endes auf das gleiche Grundphänomen zurückzuführen: auf eine Veränderung der Ionenbeweglichkeit innerhalb des Kapillarsystems von Membranen.

Systematische Untersuchungen über Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen liegen bislang höchst spärlich in der Literatur vor. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier in vieler Hinsicht recht groß.

Mit dem Dialysepotential verhält es sich anders: hier ist die meßtechnische Seite des Problems ziemlich einfach und der Mechanismus des sich abspielenden Vorganges relativ durchsichtig.

Die große Zahl der darüber ausgeführten systematischen Experimentaluntersuchungen ermöglichte die Aufstellung einer sehr umfassenden quantitativen Theorie des Dialysepotentials.

Aus diesem Grunde wollen wir an den experimentellen und theoretischen Grundlagen des Dialysepotentials anknüpfen, um von hier aus die systematische Bearbeitung der Neutralitätsstörung an stromdurchflossenen Membranen vorzubereiten.

Diese Zusammenfassung erscheint um so notwendiger, da das in vielen — oft nicht leicht zugänglichen — Zeitschriften zertreute Material eine eingehende zusammenfassende Behandlung noch nicht erfahren hat.

A. Die experimentellen Ergebnisse.

1. Definitionen.

Wird eine konzentrierte Lösung eines 1×1-wertigen Elektrolyten von der Konzentration (c_e) mit einer verdünnten Lösung desselben Elektrolyten (c_a) überschichtet, so entsteht augenblicklich ein Diffusionsstrom in Richtung zur verdünnteren Lösung. Mit diesem Diffusionsstrom bildet sich gleichzeitig eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen aus, die allgemein als das „Diffusionspotential E_D" bezeichnet wird.

Nach Nernst ist die Größe dieser Potentialdifferenz bestimmt durch die Beziehung:

$$E_D = \frac{(U-V)}{(U+V)}\,\frac{RT}{F\,0{,}4343}\log\frac{c_e}{c_a}\ \text{Volt} \qquad (1)$$

$$= \frac{(U-V)}{(U+V)}\ 0{,}0577\ \log\frac{c_e}{c_a}\ \text{Volt}.\quad t = 18^\circ\,\text{C}.$$

U = Beweglichkeit des Kations. $cm^2\,sec^{-1}\,Volt^{-1}$.
V = Beweglichkeit des Anions. $cm^2\,sec^{-1}\,Volt^{-1}$.
R = 8,313 Volt. Coulomb. F = 96540 Coulomb.
T = absolute Versuchstemperatur.

Kolloidchemie

und einige

biologisch-medizinische Probleme

Sonderheft der „Kolloid-Zeitschrift" Band 85, Heft 2/3

(XII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft)

Herausgegeben von

Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig

IV, 238 Seiten mit 208 Abbildungen und 2 farbigen Tafeln. 1938

Preis kart. RM 15.—

Inhalt: Bericht über die XII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart. — **The Svedberg** (Upsala), Über die Ergebnisse der Ultrazentrifugierung und Diffusion für die Eiweißchemie. — **Tiselius, A.** (Upsala), Elektrophoretische Messungen am Eiweiß. — **Schmidt, W. J.** (Gießen), Polarisationsoptische Analyse eines Eiweiß-Lipoid-Systems, erläutert am Außenglied der Sehzellen. — **Frey-Wyssling, A.** (Zürich), Die Micellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues. — **Teunissen, P. H.** (Leiden), Ionenreihen in der Kolloidchemie und Biologie. — **Spek, J.** (Heidelberg), Das p_H in der lebenden Zelle. — **Bennhold, H.** (Hamburg), Die Kolloide des Blutes in ihrer funktionellen Bedeutung für das Transportgeschehen im Organismus. — **Wöhlisch, E.** (Würzburg), Blutgerinnung als kolloidchemisches Problem. — **Apitz, K.** (Berlin), Pathologische Physiologie der Blutgerinnung. — **Lampert, H.** (Frankfurt a. M.-Bad Homburg v. d. H.), Die Bedeutung der Synärese für Entstehung und Behandlung von Embolie und Steinkrankheiten. — **Schulemann, W.** (Bonn), Zur Bedeutung der Farbstoffe für die experimentelle Therapie von Infektionskrankheiten. — **Lynen, F.** (München), Das Virusproblem vom chemischen Gesichtspunkt aus. — **Imhausen, A.** (Witten), Untersuchungen an Seifen aus synthetischen Fettsäuren. — **Samec, M.** (Laibach, Jugoslavien), Kolloidchemie im Dienste der Stärkeforschung. — **v. Przyłęcki, St. J.** (Warschau), Unterschiede in der Bindungsfähigkeit der Serumglobuline normaler und immunisierter Menschen und Tiere mit Polysacchariden. — **Menke, W.** (Berlin-Dahlem), Über den Feinbau der Chloroplasten. — **Eirich, F.** (Wien), Zur physikochemischen Charakterisierung pathologischer Serumeiweißkörper. — **Seelich, F.** (Kiel), Beitrag zur Kenntnis der Kationenwirkung an Grenzflächen von azidoidem Charakter. — **Holzapfel, Luise** (Berlin), Ergebnisse und Anwendung der Tieftemperatur-Forschung (Kryolyse) auf Kolloide. — **Löbering, J.,** und **K. Staunig** (Innsbruck), Über ein Viskosimeter zur Untersuchung von Strahlenwirkungen auf Sole. — **Knöll, H.** (Frankfurt a. M.), Liesegang'sche Ringe aus Harnsäure. — **Schramek, W.,** und **J. Helm** (Dresden), Über die Abhängigkeit des direkten Färbevorganges bei Zellulosefasern von ihrem Feinbau. — **Sauer, E.,** und **W. Aldinger** (Stuttgart), Untersuchungen über Schutzkolloide. — **Manegold, E.,** und **F. Peters** (Dresden), Eine Apparatur für differentiale und integrale katalytische Hydrierung. — **v. Buzágh, A.** (Budapest), Über den Einfluß der Feinstruktur der Adsorptionsschichten auf die Haftfähigkeit mikroskopischer Teilchen. — **Philippoff, W.** (Berlin-Dahlem), Über die Bedeutung der Viskosität für die Erforschung des Baues von kolloiden

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Januar 1939 *Zu beziehen durch jede Buchhandlung!*

Lösungen. — **Hoffmann, K.** (Leipzig), Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloidpartikeln bei hohen Feldstärken. — **Wannow, H. A.** (Leipzig), Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung. — **Moll, W. L. H.** (Dortmund), Untersuchungen über die Quellung und Löslichkeit hochmolekularer Stoffe. — **Erbring, H.,** und **K. Wenstöp** (Gullaug, Norwegen; z. Zt. Leipzig), Untersuchungen über die Stabilität von Organosolen.

Dieser Verhandlungsbericht der XII. Tagung der Kolloid-Gesellschaft, die im September 1938 in Stuttgart stattfand, enthält neben den zahlreichen Referaten und zahlreichen zum Teil farbigen Abbildungen auch die Diskussionbemerkungen.

Die Namen der Vortragenden lassen das hohe wissenschaftliche Niveau des Gebotenen erkennen und machen das große Interesse, das der Stuttgarter Tagung entgegengebracht wurde, verständlich. Es steht außer Zweifel, daß der Verhandlungsbericht weit über den Kreis der Teilnehmer hinaus starke Beachtung finden wird, weil maßgebende Männer der Wissenschaft über ihre neuesten Forschungergebnisse und Erkenntnisse zu dem Thema berichteten. — Die vielen Einzelvorträge, die sich mit den verschiedensten Problemen der Kolloidchemie befaßten, sind teilweise von so überragender Bedeutung, daß jeder ernstlich an der Kolloidchemie Interessierte sich gern darüber unterrichten wird.

Verhandlungs-Berichte der Kolloid-Gesellschaft

I. Gründungsversammlung in Leipzig 1922. **„Kolloidchemie der Gegenwart."** [„Kolloid-Zeitschr. 31, Heft 5."] 106 Seiten mit 1 Abb. RM 2.—.

II. 2. Hauptversammlung in Jena 1923. [„Kolloid-Zeitschr. 33, Heft 5."] RM 3.–.

III. 3. Hauptversammlung in Innsbruck 1924. [„Kolloid-Zeitschr. 36, Heft 5."] RM 3.—.

IV. 4. Hauptversammlung in Nürnberg 1925. **„Experimentelle Methoden der Kolloidchemie."** [„Kolloid-Zeitschr. 37, Heft 5."] 92 Seiten mit 100 Abb. RM 4.— (vergriffen).

V. 5. Hauptversammlung in Düsseldorf 1926. **„Säurewirkung und Wasserstoffionenkonzentration in der reinen und angewandten Kolloidchemie."** [„Kolloid-Zeitschr. 40, Heft 3."] 128 Seiten mit 72 Abb. RM 6.— (vergriffen).

VI. 6. Hauptversammlung in Essen 1927. **„Brown'sche Bewegung und nicht flüssige disperse Systeme."** I. Aerosole. — II. Feste disperse Systeme. [„Kolloid-Zeitschr. 42, Heft 3."] 112 Seiten mit 95 Abb. RM 6.—.

VII. 7. Hauptversammlung in Hamburg 1928. **„Gallerten und Gele"** in allgemein kolloidchemischer, biologischer und technischer Hinsicht. [„Kolloid-Zeitschr. 46, Heft 4."] 128 Seiten mit 56 Abb. und 2 Tafeln. RM 8.—.

VIII. 8. Hauptversammlung in Frankfurt a. M. 1930. **„Organische Chemie und Kolloidchemie."** [Kolloid-Zeitschr. 53, Heft 1."] 124 Seiten mit 65 Abb. und 1 Tafel. RM 8.—.

IX. 9. Hauptversammlung in Mainz 1932. **„Filme und Fäden"** in physikalisch-chemischer, medizinisch-biologischer und technischer Bedeutung. [„Kolloid-Zeitschr. 61, Heft 2."] 184 Seiten mit 134 Abb. Kart. RM 12.—.

X. 10. Hauptversammlung in Hannover 1934. **„Röntgenoskopie und Elektronoskopie"** von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. [„Kolloid-Zeitschr. 69, Heft 3."] 137 Seiten mit 139 Abb. Kart. RM 9.—.

XI. 11. Hauptversammlung in Dresden 1936. **„Angewandte Kolloidchemie."** [„Kolloid-Zeitschr. 77, Heft 3."] 128 Seiten mit 89 Abb. Kart. RM 8.—.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Vorzeichen der verdünnteren Lösung wird durch das Vorzeichen des schneller diffundierenden Ions bestimmt.

Schaltet man unter sonst gleichen Bedingungen zwischen die beiden Lösungen eine permeable Membran, so daß sich der Konzentrationsausgleich nun in Form einer Dialyse abspielt, so ist im allgemeinen das entstehende Potential nicht mehr mit dem freien Diffusionspotential E_D zahlenmäßig identisch. Den Untersuchungen von Manegold und Viets[1]) folgend wollen wir hier von einem „Dialysepotential E_δ" sprechen, wobei dieser Begriff später nur auf solche Dialysen beschränkt wird, bei denen die beiden getrennten Lösungen kräftig durchrührt werden. Diese beiden Begriffe reichen zunächst aus, um einen kurzen Überblick über diejenigen älteren Arbeiten zu geben, in denen die Existenz des Dialysepotentials experimentell sichergestellt und die Bedeutung desselben diskutiert wird.

2. Ältere Messungen.

a) Schon 1870 weist J. W. Müller[2]) ausdrücklich darauf hin, daß bei Potentialmessungen an Flüssigkeitsketten keine Scheidewände wie Pergamentpapier oder tierische Membranen verwendet werden dürfen, weil „diese selbst elektromotorisch wirksam sind" und dadurch das reine Flüssigkeitspotential überdecken.

b) Zwanzig Jahre später befaßt sich Wi. Ostwald[3]) mit den „Elektrischen Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände". Der Verfasser bezieht sich auf die von Traube entdeckten Niederschlagsmembranen und schreibt:

„Die Frage über den Zusammenhang zwischen der größeren und geringeren Permeabilität gelöster Stoffe durch eine gegebene Membran mit ihren anderen Eigenschaften ist nur gelegentlich gestreift, nicht aber eingehend untersucht worden, obwohl gerade hier nicht unwichtige Aufschlüsse über die Natur der gelösten Stoffe zu erwarten sind. Eine Betrachtung der vorhandenen wenigen Versuche Traube's über diesen Gegenstand hat mich zu dem Ergebnis geführt, daß von einer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Membran für bestimmte Salze nicht wohl die Rede sein kann, wohl aber von einer solchen für bestimmte Ionen.

Ferrozyankupfermembranen sind für KCl durchlässig, weil sie es für die Ionen Cl' und K^+ sind, sie lassen vom $BaCl_2$ das Cl'-Ion durchgehen, nicht aber das Ba-Ion und K_2SO_4 scheint nicht durchzutreten, weil das SO_4''-Ion die Membran nicht passieren kann... Im Fall eines einheitlichen Salzes, dessen positive und negative Ionen diese Verschiedenheit aufweisen, werden hierdurch alsbald die halbdurchlässigen Wände der Sitz von Potentialdifferenzen von ganz ähnlicher Art, wie man solche zwischen Metallen uhd Elektrolyten annehmen muß ... Treten die Anionen vermöge ihres osmotischen Druckes durch die Membran hindurch und die Kationen nicht, so entsteht eine Scheidung der Elektrizitäten. Die dadurch entstehenden elektrostatischen Kräfte verhindern, wenn sie dem osmotischen Druck der negativen Ionen gleich geworden sind, das weitere Durchtreten derselben. Das Ergebnis des Vorganges ist eine elektrische Doppelschicht an der Membran, deren positive Seite in dem betrachteten Fall auf der Seite der Lösung, deren negative auf der Seite des Wassers sich befindet ... Die hier auftretenden Erscheinungen sind ein besonders einfacher Fall der von Nernst (Z. physik. Chem. **4**, 129, 1899) zuerst aufgeklärten Potentialdifferenzen bei der Berührung elektrolytischer Lösungen, und aus seinen Gleichungen erhält man die hier gültigen, indem man die entsprechende Wanderungsgeschwindigkeit gleich Null setzt. Mehrwertige Ionen geben, da die Elektrizitätsmengen bei einer gleichen Konzentration der Ionen den n-fachen Wert haben, nur den n-ten Teil der für einwertige Ionen geltenden Potentialdifferenz."

Auch die Erklärung des Bequerel-Phänomens, die Elektrizitätserzeugung an lebenden Membranen (elektrische Fische) und des Ionenaustausches an Zeilen findet Ostwald in der selektiven Ionenpermeabilität der betreffenden Kapillarsysteme.

c) Mines[4]) beschreibt eine Apparatur zur Untersuchung der elektrischen Verhältnisse an Membranen, die entweder von ruhenden oder bewegten Elektrolytlösungen begrenzt werden. Zahlenmäßige Angaben über die Größe der Potentialänderungen finden sich jedoch an dieser Stelle nicht.

3. Neuere Messungen.

Die ersten systematischen Messungen wurden von Michaelis, Fujita und Mitarbeitern[5]) ausgeführt. Von Manegold und Viets (loc. cit.) wurden die Ergebnisse dieser Arbeiten schon vor einigen Jahren zusammengefaßt und erweitert. Wir können uns deshalb darauf beschränken, nur die wesentlichsten Resultate hier wiederzugeben.

Die absolute Größe des Dialysepotentials erwies sich abhängig:

a) von der Natur der Membran.

b) von der Natur des Elektrolyten.

c) von dem Absolutwert der Elektrolytkonzentrationen c_e und c_a.

a) Der Einfluß der Membrannatur.

Für die Kette

0,01 n KCl — 0,1 n KCl,

[1]) E. Manegold und K. Viets, Das dialytische Verhalten kanalartiger Kapillarsysteme, Kolloid-Z. **56**, 7 (1931).

[2]) J. W. Müller, Fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten, Pogg. Ann. **140**, 114 (1870).

[3]) Wi. Ostwald, Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände, Z. physik. Chem. **6**, 71 (1890).

[4]) G. R. Mines, Der Einfluß gewisser Ionen auf die elektrische Ladung von Oberflächen und ihre Beziehung zu einigen Problemen der Kolloidchemie und Biologie, Koll.-Beih. **3**, 191 (1912). Vgl. a. A. Bethe und Th. Toropoff, Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen, Z. physik. Chem. **88**, 686 (1914).

[5]) L. Michaelis und A. Fujita, Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen, Biochem. Z. **142**, 398 (1923) und weitere Mitteilungen in derselben Zeitschrift.

deren freies Diffusionspotential verschwindend klein ist ($E_{D\,ber.} = -0{,}0004$ Volt), ergibt sich durch Zwischenschaltung einer Membran eine erhebliche Positivierung ΔE der verdünnten Lösung:

	bewirkt eine Positivierung von
Pergamentpapier	10,0 mV
Mit Wachs imprägniertes Filterpapier. . .	21,2 mV
Mit Mastix imprägniertes Filterpapier . .	24,2 mV
Mit Kautschuk imprägniertes Filterpapier .	29,3 mV
Völlig ausgetrocknete Kollodiummembran	55,0 mV

Die steigende Positivierung des Diffusionspotentials läuft der abnehmenden Durchlässigkeit der Membranen parallel.

Pergamentmembranen, die mit Gelatine imprägniert wurden, lieferten für den isoelektrischen Punkt ($p_H = 4{,}7$) ein Dialysepotential, das mit dem freien Diffusionspotential zahlenmäßig identisch war. $E_\delta = E_D$. Positiv aufgeladene Gelatine bewirkt eine Negativierung und negativ aufgeladene Gelatine eine Positivierung des freien Diffusionspotentiales.

b) Der Einfluß der Elektrolytnatur.

Für alle 1×1-wertigen Elektrolyte ist bei gegebener Membran die Positivierung konstant, bei den mehrwertigen Salzen zeigen sich jedoch größere Unregelmäßigkeiten. Die Positivierung ΔE des freien Diffusionspotential der Kette 0,1 n — 0,01 n beträgt in Millivolt:

Tabelle I.

	1×1-wertige Salze	2×1-wertige Salze	3×1-wertige Salze	5×1-wertige Salze
Paraffin $\Delta E =$	+11	+ 6	+5—1	0
Wachs	+20	+ 8	0	0
Mastix	+25	+12	0	—16
Kautschuk	+21—29	+ 9	0	— 6

Der positivierende Einfluß der Membran nimmt also mit zunehmender Wertigkeit des Kations deutlich ab. Er ist bei den 3×1-wertigen Salzen praktisch = 0, bei den 4×1-wertigen Salzen tritt für die Mastix- und Kautschukmembran ein stark negativierender Einfluß hervor.

Variiert man die Anionen in Form ihrer K-Salze, so ist zwischen den verschiedenen ein- und mehrwertigen Anionen kein großer Unterschied zu bemerken, jedenfalls nicht in dem Maße, wie bei den verschiedenwertigen Kationen.

Tabelle II.

Die gemessenen freien Diffusionspotentiale der 0,1 n—0,01 n Ketten betragen:

1×1-wertige Salze E_D	2×1-wertige Salze E_D	3×1-wertige Salze E_D	4×1-wertige Salze E_D
KCl 0 mV NH_4Cl + 1,5 mV NaCl —10 mV LiCl —15 mV	$BaCl_2$ — 17 mV $CaCl_2$ — 18 mV $MgCl_2$ — 21 mV	$AlCl_3$ — 25 mV $CeCl_3$ — 22 mV	$Th(NO_3)_4$ — 13,3 mV

1×1-wertige Salze E_D	1×2-wertige Salze E_D	1×3-wertige Salze E_D	HCl E_D	KOH E_D
KCl 0 mV KBr 0 mV KNO_3 + 0,7 mV KJ + 1,0 mV KSCN + 0,7 mV	K_2SO_4 + 13,4 mV $K_2C_2O_4$ + 15 mV	$K_3Fe(CN)_6$ + 22 mV	+ 36 mV	— 25 mV

c) Der Einfluß der Absolutkonzentration.

Nach der Nernst-Formel sollte das freie Diffusionspotential bei gleichem Konzentrationsverhältnis c_e/c_a für einen gegebenen Elektrolyten konstant sein und nicht von den Absolutwerten der Konzentrationen abhängen. Es zeigt sich aber, daß das Dialysepotential diese Unabhängigkeit nicht aufweist, denn die Positivierung des Diffusionspotentials nimmt bei Zwischenschaltung einer Membran mit wachsender Absolutgröße der Konzentrationen ab, d. h. der Zahlenwert des Dialysepotentials nähert sich mit wachsenden Konzentrationen c_e und c_a dem Zahlenwert des freien Diffusionspotentials $E_\delta \to E_D$.

Die Einstellung dieser Dialysepotentiale ist unabhängig davon, ob man in der Versuchsserie mit der Absolutkonzentration der Lösungen herauf oder herunter geht. Hinsichtlich der von Michaelis gewählten Meßausführung seien folgende Angaben gemacht:

Beispiel:

Tabelle III.

Völlig getrocknete Kollodium-Membran.

$c_e : c_a$ = 0,0033	:0,00033	KCl	E_δ = + 54 mV
0,01	:0,001	,,	+ 51 ,,
0,1	:0,01	,,	+ 39,5 ,,
1,0	:0,1	,,	+ 13,5 ,,
3,0	:0,3	,,	+ 3,0 ,,
			E_D = 0,0 mV
0,01	:0,001	$CaCl_2$	E_δ = + 21 mV
0,1	:0,01	,,	+ 0,0 ,,
1,0	:0,1	,,	— 17,0 ,,
			E_D = — 18 mV

Die Skizze 1a zeigt die Anordnung zur Messung der Dialysepotentiale und die Skizze 1b die entspre-

chende Anordnung zur Messung von Diffusionspotentialen. Charakteristisch ist in beiden Fällen die Ausführung der ableitenden Glasröhren, die mit einer KCl-gesättigten Agargallerte gefüllt sind. Die Enden sind mit trichterartigen Erweiterungen nach oben abgebogen. Sie sind von Agar frei und mit festem KCl gefüllt.

„Das Potential (bei Verwendung von Pergamentpapier) stellt sich ziemlich schnell ein, innerhalb etwa 10—15 Minuten. Diese Zeit ist bei manchen Fällen offenbar erforderlich, um das quasistationäre Konzentrationsgefälle innerhalb der Membran festzulegen. Im übrigen unterscheiden sich die sofort gemessenen Werte von dem definitiven nur wenig. Das nach etwa 10 bis 20 Minuten erreichte Potential hält sich lange konstant und zeigte bis 1 oder 2 Stunden keine Neigung, sich zu vermindern. Dies zeigt an, daß die Diffusion relativ langsam fortschreitet und die Rührung innerhalb der einzelnen Lösung auch ohne besondere Rührvorrichtung durch die unvermeidlichen Erschütterungen für unsere Zwecke ausreichend ist."

d) Membranen verschiedener Porösität. Künstlich durchrührte Lösungen.

Manegold und Viets benutzten die in der Fig. 1c schematisierte Versuchsanordnung. Die Ableitungsröhren der Elektroden wurden vor jedem Versuch mit 1 n KCl-Lösung frisch gefüllt und die Lösungen durch Einblasen von Stickstoff durchrührt. Die Spannung wurde mit einem Binantenelektrometer gemessen.

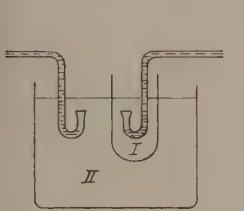


Fig. 1a

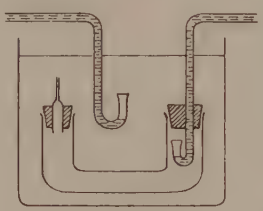


Fig. 1b

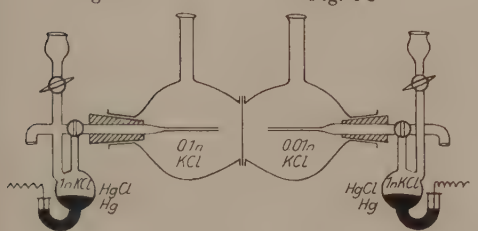


Fig. 1c

Es handelt sich bei diesen Messungen stets um das Dialysepotential der Kette 0,1 n KCl— Membran — 0,01 n KCl.

Die Resultate stützen die von Michaelis ausgeführten Messungen.

Besonders hervorzuheben sind nur folgende Beobachtungen (vgl. dazu Tabelle IV).

Tabelle IV.

Cellophan ($W = 0{,}855$. $d = 0{,}006$ cm)
+ 0,01 n KCl — 0,1 n KCl —

Nach	5	Minuten	E_δ = 4,5 mV
„	150	„	= 3,2 „
„	240	„	= 2,5 „
„	390	„	= 1,4 „
„	1500	„	= 0,6 „

Pergamentpapier ($W = 0{,}581$. $d = 0{,}022$ cm)
+ 0,01 n KCl — 0,1 n KCl —

Nach	0	Minuten	E_δ = 14,1 mV
„	30	„	= 14,1 „
„	60	„	= 14,2 „
„	90	„	= 13,7 „
„	270	„	= 9,1 „
„	1435	„	= 5,6 „
„	1570	„	= 4,95 „
„	1810	„	= 4,1 „

Kollodiummembran ($W = 0{,}210$. $d = 0{,}0049$ cm)
+ 0,01 n KCl — 0,1 n KCl —

Nach	0	Minuten	E_δ = 30,2 mV
„	30	„	= 37,7 „
„	105	„	= 41,2 „
„	405	„	= 43,4 „
„	1308	„	= 45,1 „
„	1665	„	= 46,5 „
„	2985	„	= 46,0 „

a) Bis zu einem Wassergehalt von $W = 0{,}7$ herab sind die Dialysepotentiale klein und besitzen wie bei der symmetrischen Kette (0,1 n KCl-Membran — 0,1 n KCl) ungefähr einen Zahlenwert von $\pm$ 2 mV. Wesentlich größere Potentiale zeigen sich erst beim Pergamentpapier ($W = 0{,}581$) und bei den übrigen Kollodiummembranen mit kleinerem Wassergehalt.

Mit wachsender Dialysedauer nimmt das Dialysepotential langsam ab. Nur bei den wasserärmsten Membranen steigen die E_δ-Werte zunächst an, durchlaufen ein Maximum und nehmen dann — anscheinend sehr langsam — ab.

b) Stellt man die Kollodiummembranen nicht an gewöhnlicher Luft, sondern in einer N_2-Atmosphäre oder im Vakuum her, so zeigten die wasserreichen Membranen merkwürdigerweise keine Positivierung des Diffusionspotentials, sondern eine schwache — aber deutliche — Negativierung. (Wir werden dieses merkwürdige Verhalten durch Spezialuntersuchungen noch kontrollieren.)

Die ebenso gewonnenen wasserarmen Membranen zeigen hingegen wieder eine starke Positivierung.

e) Die Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Richtung des Konzentrationsgefälles bezogen zur Richtung der Schwerkraft.

Brauner[6]) zeigte, daß bei Verwendung von Membranen mittlerer Durchlässigkeit in nicht durchrührten KCl-Lösungen die Größe des Dia-

[6]) L. Brauner, Über das geoelektrische Phänomen, Koll.-Beih. **23**, 143 (1927); L. Brauner und H. U. Amlong, Zur Theorie des geoelektrischen Effektes, Protoplasma **20**, 279 (1934); Jb. wiss. Bot. **66**, 381 (1927); **68**, 711 (1928); **73**, 513 (1930).

lysepotentials von der Richtung des Konzentrationsgefälles bezogen zur Richtung der Schwerkraft abhängig ist. Bezeichnen wir das Dialysepotential, das bei einem der Schwerkraft entgegen gerichteten Konzentrationsgefälle gemessen wird mit $E\uparrow$, das Dialysepotential bei einem in Richtung der Schwerkraft verlaufenden Konzentrationsgefälle mit $E\downarrow$ und schließlich das Dialysepotential bei einem horizontal gerichteten Konzentrationsgefälle mit $\overleftarrow{E}$, so erhält man, bei sonst gleichen Bedingungen, für diese 3 verschiedenen Anordnungen drei verschiedene Potentialwerte, die sämtlich von der Größe des freien Diffusionspotentials abweichen:

$$E\uparrow \neq E\downarrow \neq \overleftarrow{E} \neq E_D.$$

Den Potentialunterschied bei der nach oben bzw. nach unten gerichteten Dialyse und der horizontal gerichteten Dialyse bezeichnete Brauner als den „geoelektrischen Effekt *GEE*". Die Definitionsgleichung lautet also:

$$GEE = E\uparrow - \overrightarrow{E} \text{ oder } = E\downarrow - \overleftarrow{E}. \qquad (2)$$

Brauner nahm zur Erklärung dieser Beobachtungstatsache an, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen von der Richtung des Konzentrationsgefälles, bezogen zur Schwerkraftrichtung, abhängig sei.

Diese an sich unwahrscheinliche Annahme, wird durch eine sehr kritische und gut durchgearbeitete Experimentaluntersuchung von Frl. Unmack[7]) als nicht stichhaltig widerlegt und der beobachtete Effekt auf den Einfluß spontaner Konvektionsströme während der Dialyse zurückgeführt.

Wir wollen auf diese Arbeit etwas näher eingehen, weil sie auch zur allgemeinen Kennzeichnung des Dialysepotentials von wesentlicher Bedeutung ist.

Die Apparatur wurde so gestaltet, daß man während der Messung beide Membranseiten mit 0,01 n bzw. 0,1 n KCl-Lösung bespülen und durch Drehung um 180° die Richtung des Konzentrationsgefälles nach oben (also entgegen der Schwerkraft) oder nach unten (also in Richtung der Schwerkraft) verlegen konnte.

In der Fig. 2 ist diese Apparatur schematisch dargestellt. Sie bezieht sich auf das System:

$$\begin{matrix} \text{HgCl} & & & & \text{HgCl} \\ \text{Hg } 0{,}1\text{ n} & 0{,}01\text{ n KCl} & \text{— Pergamentpapier —} & & 0{,}1\text{ n Hg} \\ \text{KCl} & & & & \text{KCl} \end{matrix}$$

[7]) Augusta Unmack, Über Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen, Medd. Kopenh. **15**, Nr. 5 (1937).

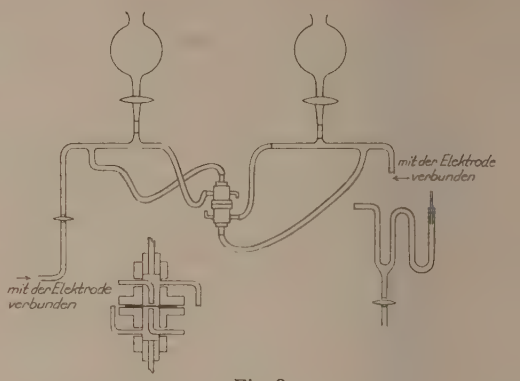


Fig. 2

Das gemessene Potential ($E_{\delta D}$) dieser Kette setzt sich zusammen aus dem Dialysepotential E_δ und dem freien Diffusionspotential E_D, dessen Absolutwert für 0,1 n KCl — 0,01 n KCl — 0,0003 Volt beträgt. Es gilt also die Beziehung:

$$\begin{aligned} E_{\delta D} &= E_\delta + E_D \\ &= E_\delta - 0{,}0003 \text{ Volt} \qquad (3) \\ \text{oder} \quad E_\delta &= E_{\delta D} + 0{,}0003 \text{ Volt}. \end{aligned}$$

Das gemessene Potential ($E_{\delta D}$) wollen wir künftig als „Dialyse-Diffusionspotential" bezeichnen.

Die Potentialänderungen bei ungestörter Dialyse.

Gleichgültig, ob die Dialyse in Richtung der Schwerkraft oder entgegen der Schwerkraft verlief, das ursprüngliche Potential nahm mit der Zeit ab und schien sich nach 20—30 Minuten — den Angaben Brauner's und Amlong's gemäß — auf einen für jede Richtung charakteristischen Endwert einzustellen.

Dehnte man aber die Messungen bis auf einen Tag aus, so ergab sich für die drei Richtungen ein gleicher Potentialwert, nämlich der Wert des freien Diffusionspotentials E_D.

Es zeigte sich ferner, daß der Unterschied der Potentiale $E\uparrow$ und $E\downarrow$ immer kleiner wurde, wenn man diese beiden E-Werte abwechselnd bestimmte, ohne dabei die beiden Lösungen zu erneuern. Das Verschwinden aller Potentialunterschiede bei längeren Versuchszeiten muß der konzentrationsausgleichenden Wirkung der Dialyse zugeschrieben werden.

Die Potentialänderungen bei künstlich gestörter Dialyse.

Das gemessene Potential ist davon abhängig, wie stark die Membran mit den beiden Lösungen bespült wird:

Bei schwacher Spülung nahm das Potential mit der Zeit ab, bei starker Spülung stellte sich ein konstantes Potential ein, dessen Konstanz vor allem von der ausreichenden Durchspülung der verdünnteren Lösung abhängig war. Eine Spülgeschwindigkeit von 40 ccm/min erwies sich hier als genügend. Der Potentialwert ist dann davon unabhängig, ob die Dialyse in der Richtung der Schwerkraft oder ihr entgegengesetzt verläuft.

Die Fig. 3 zeigt die Potentialänderungen für die drei Dialyserichtungen. Die Kurven für waagerechte und abwärts gerichtete Dialyse fallen zusammen.

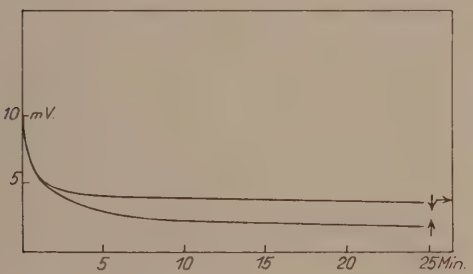


Fig. 3

Die Deutung des „geoelektrischen" Effektes.

Da alle $E_{\delta D}$—t-Kurven in demselben Punkt beginnen und auch in einem gemeinsamen Punkt enden, so können nur diese beiden Punkte für den Verlauf des geoelektrischen Effektes eine besondere Bedeutung besitzen.

Frl. Unmack identifiziert den bei kräftiger Spülung gemessenen Anfangswert $(E_{\delta D})_a$ des Potentials mit dem eigentlichen Dialysepotential E_δ.

Der nach längerer Zeit erreichte Endwert $(E_{\delta D})_e$ entspricht dem Zustand, wo praktisch das ganze Gefälle — wie bei der freien Diffusion — innerhalb der Lösung liegt.

Es gelten dann die Beziehungen:

$$(E_{\delta D})_a = E_\delta = \frac{(u-v)}{(u+v)} \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e}{c_a} \text{ oder} \quad (4)$$

$$= (1-2\,\nu_A) \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e}{c_a}.$$

u bzw. v = Ionenbeweglichkeiten innerhalb der Membran; ν_A = Überführungszahl des Anions innerhalb der Membran.

$$(E_{\delta D})_e = E_D - \frac{(U-V)}{(U+V)} \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e}{c_a} \text{ oder} \quad (5)$$

$$= (1-2\,n_A) \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e}{c_a}.$$

U bzw. V = Ionenbeweglichkeiten in der freien Flüssigkeit; n_A = Überführungszahl des Anions in der freien Flüssigkeit.

Die zwischen diesen beiden Grenzwerten gemessenen Potentiale sind bei ungestörter Dialyse von der jeweiligen Konzentrationsverteilung abhängig.

Gilt für einen beliebigen Zwischenzustand die nebenstehende Konzentrationsverteilung, so lautet die zur Berechnung des zugehörigen Potentials anzuwendende Gleichung:

$$E_{\delta D} = \frac{RT}{F\,0{,}4343}\left[(1-2\,n_A)\log\frac{c_e c_a'}{c_e' c_a} + (1-2\,\nu_A)\log\frac{c_e'}{c_a'}\right]. \quad (6)$$

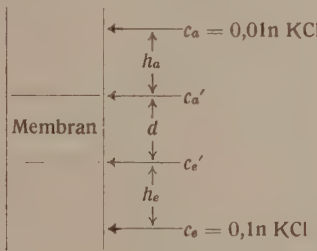


Fig. 4

Die Kombination mit den obigen Gleichungen (4) und (5) liefert

$$E_{\delta D} = E_\delta - 2(n_A - \nu_A) \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e c_a'}{c_a c_e'} \text{ und} \quad (7)$$

$$E_{\delta D} = E_D + 2(n_A - \nu_A) \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e'}{c_a'}. \quad (8)$$

Wird bei kräftiger Spülung $c_e' = c_e$ und $c_a' = c_a$, so wird $E_{\delta D} = E_\delta$. Nähert sich bei langdauernder Dialyse der Quotient c_e'/c_a' dem Werte 1, so strebt $E_{\delta D}$ dem freien Diffusionspotential E_D zu.

„Die Überlegungen von Brauner und Amlong, die auf der fehlerhaften Annahme beruhen, daß die nach etwa einer halben Stunde gemessenen Potentialwerte E_δ-Werte seien, haben somit kein Interesse. Von großer Bedeutung ist dagegen der von ihnen gegebene experimentelle Nachweis, „daß das Membranpotential[8]) (Dialyse-

[8]) Die Bezeichnung „Membranpotential" wollen wir als Sammelbezeichnung für alle Potentiale reservieren, bei deren Entstehung die Anwesenheit einer Membran eine wesentliche Rolle spielt, z. B. Dialysepotential, Dialyse-Diffusionspotential, Donnan-Potential.

diffusionspotential) innerhalb mäßiger Versuchszeiten nicht nur von der Art der Membran und den Lösungen abhängt, sondern auch von der Orientierung des Systems zur Richtung der Schwerkraft".

Die Erklärung des Schwerkrafteinflusses auf die zeitliche Änderung des Dialysepotentials ist nun leicht durchzuführen:

Die Dialyserichtung muß für die Änderungsgeschwindigkeit des Verhältnisses c_e'/c_a' und damit für die des Potentials $E_{\delta D}$ eine große Rolle spielen, denn dort, wo sich die verdünntere Lösung befindet, muß sich stets eine Grenzschicht bilden, die konzentrierter als 0,01 n ist und dort, wo sich die konzentriertere Lösung befindet, wird sich stets eine Grenzschicht bilden, die verdünnter als 0,1 n ist.

Da für die meisten Salzlösungen das spezifische Gewicht mit der Konzentration steigt, so werden die Grenzschichten schwerer als 0,01 und leichter als 0,1 n sein.

Befindet sich die konzentriertere Lösung in dem oberen Gefäß, so bilden sich spontan Konvektionsströmungen aus und der hindurchdialysierte Stoff wird kontinuierlich von der unteren Membranseite fortgeführt, während auf der oberen Membranseite stetig frische Lösungsschichten herabsinken.

Befindet sich jedoch die konzentriertere Lösung in dem unteren Gefäß, so können diese Konvektionsströme nicht entstehen. Die Zu- und Abfuhr des gelösten Stoffes zu der Membran hin bzw. von ihr hinweg vollzieht sich nur mittels der Diffusion.

Man kann daraus entnehmen, daß die nach unten gerichtete Dialyse den ursprünglichen Potentialunterschied $(E_{\delta D})_a$ besser und länger aufrechterhält als die nach aufwärts gerichtete Dialyse.

Bei horizontaler Dialyse entstehen ebenfalls Konvektionsströmungen, infolgedessen haben die $\vec{E}$-Potentiale größere Ähnlichkeit mit den $E\downarrow$- als mit den $E\uparrow$-Potentialen.

Alle diese Folgerungen stimmen mit den experimentellen Befunden überein. Außerdem gelang Frl. Unmack der Nachweis, daß sich in einer ähnlich gebauten NH_3-Kette die geoelektrischen Effekte umkehren, weil hier die konzentriertere Lösung ein geringeres spezifisches Gewicht besitzt als die verdünntere Lösung. Das ursprüngliche Potential $(E_{\delta D})_a$ wird hier am besten aufrecht erhalten, wenn sich die konzentriertere NH_3-Lösung in dem unteren Gefäß befindet.

f) Der Einfluß der adhärierenden Flüssigkeitsschichten auf die Bestimmung des Dialysepotentials.

Um den Einfluß der adhärierenden Flüssigkeitsschichten auf die Bestimmung des Dialysepotentials (E_δ) zu diskutieren, setzt Frl. Unmack eine nach oben gerichtete stationäre Dialyse mit künstlicher Spülung voraus.

Die Adhäsionsschichten mögen die Dicke h_e bzw. h_a cm aufweisen, die Membrandicke betrage d cm und die Membranfläche F qcm. Für den stationären Dialysezustand gilt dann die leicht verständliche Kontinuitätsbeziehung:

$$\frac{k^*F(c_e-c_e')dt}{h_e} = \frac{(\delta^*d)F(c_e'-c_a')dt}{d} = \frac{k^*F(c_a'-c_a)dt}{h_a} \quad (9)$$

k^* = Diffusionskoeffizient des KCl in qcm/sec. (δ^*d) = Permeationskoeffizient des KCl für die betreffende Membran in qcm/sec. c = Konzentration in Mol/ccm.

Aus der obigen Gleichung folgt ohne weiteres:

$$\frac{c_e'}{c_a'} = \frac{k^*c_e + (\delta^*d)(c_eh_a + c_ah_e)/d}{k^*c_a + (\delta^*d)(c_eh_a + c_ah_e)/d} \quad (10)$$

Daraus ergeben sich folgende Grenzfälle:

a) Wenn (δ^*d) sehr klein ist, also eine sehr wenig permeable Membran vorliegt, so ist

$$\frac{c_e'}{c_a'} \cong \frac{c_e}{c_a},$$

auch wenn die Schichtdicken h_e und h_a nicht klein sind.

Die Spülung der Membran ist unter diesen Umständen fast belanglos.

b) Wenn (δ^*d) groß ist, also eine gut permeable Membran vorliegt, so ist nur dann

$$\frac{c_e'}{c_a'} \cong \frac{c_e}{c_a},$$

wenn die Schichtdicken h_e und h_a sehr klein gegen die Membrandicke d sind.

Ist das nicht der Fall, so ist die Membran kräftig zu bespülen. Da aber die Schichtdicke h_a einen größeren Einfluß auf den Quotienten c_e'/c_a' besitzt als h_e, so ist es wichtiger mit der verdünnteren Lösung gut zu spülen als mit der konzentrierteren (vgl. S. 15). Wie klein müssen nun die Schichtdicken sein, um die Abweichung des gemessenen Dialysepotentials (E_δ) von dem wahren Dialysepotential $(E_\delta)_w$, das nur innerhalb der Membran liegt, unter einem gewissen Grenzwert zu halten.

Der Einfachheit halber sei $h_e = h_a = h$ cm.

Die Kombination des obigen Ausdruckes mit Gl. (7) liefert, wenn man jetzt E_δ für $E_{\delta D}$ und $(E_\delta)_w$ für E_δ setzt.

$$(E_\delta)_w - E_\delta = 2\,(n_A - \nu_A)\,\frac{RT}{F\,0{,}4343}\cdot \log\frac{c_e[c_a k^* + (\delta^* d)\,h\,(c_e + c_a)/d]}{c_a[c_e k^* + (\delta^* d)\,h\,(c_e + c_a)/d]}. \qquad (11)$$

Für das System (0,01 n KCl-Pergament-0,1 n KCl) wurden von Frl. Unmack folgende Werte experimentell bestimmt:

$\nu_A = 0{,}38$ (aus Überführungsmessungen mit vierfach geschichtetem Pergamentpapier, um d gegen h sehr groß zu machen). $n_A - \nu_A = 0{,}12$. $(\delta^* d) = 3{,}36 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec (aus Dialysemessungen mit vierfach geschichtetem Pergamentpapier). $k^* = 1{,}62 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec. $d = 1{,}35 \cdot 10^{-2}$ cm.

Will man nun $(E_\delta)_w$ mit einer Genauigkeit von 1 mV bestimmen, so muß die Schichtdicke h so klein gehalten werden, daß der Ausdruck:

$$\frac{c_e k^* + (\delta^* d)\,h\,(c_e + c_a)/d}{c_a k^* + (\delta^* d)\,h\,(c_e + c_a)/d} \geq 8{,}47 \quad \text{ist.}$$

Die Substitution der experimentellen Werte in diese Gleichung führt zu dem Resultat, daß die Schichtdicke $h \leq 0{,}089 \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-2}$ oder $\leq 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm sein muß, um den Ausdruck $(E_\delta)_w - E_\delta \leq 0{,}001$ zu erreichen.

Dieser Schichtdickenwert entspricht den Werten, die von Brunner bei seinen Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe gefunden wurden.

Frl. Unmack bezweifelt, daß selbst bei kräftiger Rührung ein so kleiner Wert für die Dicke der adhärierenden Schicht erreichbar ist. Bei vierfachem Pergamentpapier muß die Schichtdicke den erreichbaren Wert $h \leq 4{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm besitzen, damit $(E_\delta)_w - E_\delta = 0{,}001$ wird.

Eine Messung mit vierfachem Pergamentpapier gab in der Tat einen höheren $(E_{\delta D})_a$- bzw. E_δ-Wert:

Strömungsgeschwindigkeit: 40 ccm/min
Einfache Schicht: $(E_{\delta D})_a = 8{,}5$ mV
Vierfache Schicht = 13,8 mV.

Unter Berücksichtigung der letzten Zahl berechnet man aus Gl. (11) für die Überführungszahl des Anions den obigen Wert

$$\nu_A = 0{,}38.$$

In analoger Weise kann man mit Hilfe von Gl. (10) und Gl. (8) die Schichtdicke ausrechnen, die mindestens erreicht sein muß, damit der Ausdruck $E_{\delta D} - E_D \leq 0{,}001$ wird. Man findet, daß bei Verwendung einer einzigen Pergamentmembran die Schichtdicke $h \geq 3 \cdot 10^{-1}$ cm sein muß.

Nach Ansicht von Frl. Unmack repräsentieren die früher besprochenen Potentiale von Michaelis und Fujita keine E_δ- oder $(E_{\delta D})_a$-Werte, sondern die längere Zeit konstanten $E\downarrow$- oder allgemein $E_{\delta D}$-Werte. Eine Ausnahme bilden jedoch die Messungen mit sehr undurchlässigen Membranen, bei denen die $E\downarrow$-Werte wahrscheinlich mit den E_δ-Werten identisch sind.

Auf Grund des bislang vorliegenden Versuchsmaterials gibt Frl. Unmack folgenden Überblick über die Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen:

1. Sehr wenig permeable Membranen:

$$(\delta^* d) \cong 0 \qquad \nu_A \text{ bzw. } \nu_K \cong 0.$$

$E_\delta - E_D$ ist groß; E_δ ist leicht meßbar und geht ohne Rührung langsam in E_D über; *GEE* ist klein.

2. Membranen mittlere Permeabilität:

$$0 < (\delta^* d) < k^*$$
$$0 < (n_A - \nu_A) < n_A \text{ bzw. } 0 < (n_K - \nu_K) < n_K.$$

$E_\delta - E_D$ ist groß; E_δ ist nur bei Anwendung von Vorsichtsmaßnahmen meßbar (Spülung. Mehrfache Membranen). Der Übergang von E_δ auf E_D dauert einige Stunden bis zu einem Tag; *GEE* ist groß, weil sich die Änderung von $E\uparrow$ und $E\downarrow$ mit verschiedener Geschwindigkeit abspielt.

3. Gut permeable Membranen:

$$(\delta^* d) \cong k^* \qquad (n_A - \nu_A) \cong 0.$$

$E_\delta - E_D$ ist klein; E_δ ist praktisch nicht meßbar; E_D wird sowohl für $E\uparrow$ wie für $E\downarrow$ schnell erreicht; *GEE* ist klein.

In der umseitig stehenden Skizze sind zur Illustration die typischen Potential- Zeitkurven für die drei betrachteten Membransorten nebeneinander gezeichnet. Die dabei verwendeten Kollodiummembranen sind von Frl. Unmack durch folgende Angaben charakterisiert.

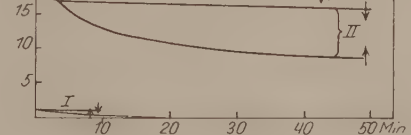


Fig. 5

Tabelle V.

Membransorte	Durchlässigkeit $D \cdot 10^7$	Membrandicke $d \cdot 10^3$	Hohlraumvolumen W
I	1,72	6,7	0,70
II	0,14	4,5	0,40
III	0,04	5,5	0,098

B. Die theoretischen Ergebnisse.

1. Die älteren Theorien.

Hinsichtlich der Deutung der Versuchsergebnisse beschäftigen sich Michaelis und Fujita (Biochem. Z. 158, 28, 1925: Die Permeabilität der Apfelschale) zunächst mit der von Loeb und Beutner[9]) aufgestellten Theorie.

Diese Autoren hatten festgestellt, daß sich an der Grenze einer Apfelschale gegen eine Elektrolytlösung eine elektrische Potentialdifferenz einstellt, die bei einem gegebenen Elektrolyten in gesetzmäßiger Weise von der Elektrolytkonzentration abhängig und für mehrwertige Kationen kleiner als für einwertige ist.

Anfangs erklärten die Verfasser diese Tatsache durch die Annahme, daß die Schale für die Kationen permeabel und die Anionen inpermeabel sei. Später gelangte aber Beutner zu der Vorstellung, daß es sich hier um ein thermodynamisch erfaßbares Verteilungsgleichgewicht eines Elektrolyten zwischen zwei Phasen handele.

Die Voraussetzung ist die, daß die Apfelschale aus einer ölartigen Substanz besteht, die eine in Wasser unlösliche organische Säure enthält.

„Vergegenwärtigen wir uns, wie sich die Permeabilität der einzelnen Ionen gestalten müßte, wenn die Beutner'sche Annahme zu Recht besteht:

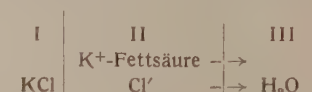


Fig. 6

In dem vorstehenden Schema ist I eine wässerige KCl-Lösung, III ist reines Wasser, II stellt das saure Öl dar. Bei Berührung mit der KCl-Lösung verteilt sich das KCl zunächst zwischen I und II und es tritt eine sehr kleine Menge KCl in das Öl ein, entsprechend seiner sehr geringen Öllöslichkeit. Im Öle werden die K-Ionen von den Fettsäure-Ionen in Beschlag genommen. Im Öl ist eine Fettsäure nicht oder nicht wesentlich schwächer als HCl und daher bildet sich fettsaures Kalium. Das Gleichgewicht des Kaliums wird daher verschoben, und es stellt sich derart ein, daß ungefähr das Kalium im Öl in einer der Fettsäure äquivalenten Menge vorhanden ist, während die Cl-Ionen nur in Spuren vorhanden sind ... Das hat zur Folge, daß die K-Ionen mit größerem Druck in das Wasser zu diffundieren streben als die Cl-Ionen. Dies allein genügt jedoch nicht, um den K-Ionen wirklich eine meßbare schnellere Diffusion zu gestatten als den Cl-Ionen, wegen der dabei auftretenden elektrostatischen Kräfte. Wenn dagegen in dem Wasser III irgendein anderer Elektrolyt vorhanden ist, so kann dessen Kation gegen das K-Ion ausgetauscht werden, und es muß wirklich eine Diffusion eintreten. Dagegen ist zu erwarten, daß ein Austausch von Anionen nicht oder jedenfalls sehr viel langsamer eintritt.

Die Theorie von Beutner ist somit kein Widerspruch zu der Annahme, daß die Potentialdifferenz aus einer isolierten Permeabilität für die Kationen entsteht, sondern sie erklärt nur den Mechanismus dieser Semipermeabilität. Wir können somit an der von W. Ostwald begründeten Anschauung festhalten, daß das Membranpotential auf einer beschränkten Ionenpermeabilität beruht, und diese Erklärung würde sogar gültig bleiben, auch wenn sich herausstellen sollte, daß die Beutner'sche Erklärung des Mechanismus desselben modifiziert werden müßte."

An einer anderen Stelle diskutiert Michaelis[10]) die Frage, ob man eine völlig getrocknete Kollodiummembran als ein „homogenes Lösungsmittel" oder als eine „Siebmembran" auffassen soll. „Wenn eine Membran als Sieb wirkt und ihre Poren so klein sind, daß sie sich molekularen Dimensionen nähern, so kann man die Membran auch als Lösungsmittel für die permeiernden Moleküle auffassen, denn auch bei einer flüssigen Schicht müssen die gelösten Moleküle durch die Hohlräume zwischen den Solvensmolekülen hindurchtreten. Unter diesem Gesichtspunkt wäre jede Membran als ein Sieb anzusprechen ... Der Unterschied zwischen einer flüssigen Lösungsmembran und einer festen Siebmembran besteht aber darin, daß die Poren in einer Kollodiummembran — so klein sie auch sein mögen — präformiert sind und nicht leicht deformiert werden können. Das trifft für eine flüssige Lösungsmembran nicht zu. Das lösliche Molekül preßt sich hier mit großer Leichtigkeit zwischen die Solvensmoleküle. Auch dieser Löslichkeitstyp findet sich beim Kollodium vertreten: in wasserfreiem Alkohol und Äther werden die Kollodiumteilchen von den eindringenden Solvensteilchen auseinandergedrückt, die präformierten Hohlräume verbreitern sich und nach der Quellung tritt Auflösung ein. In verdünnten wässerigen Lösungen dieser Stoffe (Azeton) tritt jedoch diese Quellung nicht ein." Interessant ist in diesem Zusammenhang auch das Verhalten von Pikrinsäure: in einer Äther-Alkohol-Lösung von Kollodium ist Pikrinsäure leicht löslich. Stellt man daraus eine völlig wasserfreie Kollodiummembran her, so gibt die gelbe Membran selbst nach Monaten keine Spur des Farbstoffes an Wasser ab.

Bringt man jedoch eine wasserfreie Kollodiummembran mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung in Berührung, so diffundiert der Farbstoff selbst nach Monaten weder durch die Membran hindurch noch in sie hinein. Die Pikrinsäuremoleküle sind zu groß. Bei kleineren Molekülen können hingegen die zwischenmolekularen Kräfte zwischen Kollodium und den permeiernden Molekülen, die als Adhäsion, Benetzung oder Löslichkeit zu begreifen sind, eine Rolle spielen, aber sie werden zum größten Teil überkompensiert oder zum wenigsten modifiziert durch räumliche Beziehungen.

Es erscheint nicht zweckmäßig, die Diffusion durch eine engporige Kollodiummembran vom Standpunkt der Löslichkeit zu betrachten. Da die zwischenmolekularen Poren stark fixiert sind, so verdient die Auffassung als Molekülsieb den Vorzug."

Von diesem Standpunkt aus gesehen sind die Dialysepotentiale darauf zurückzuführen, daß die Beweglichkeitsunterschiede der Ionen wegen ihrer verschiedenen räumlichen Abmessungen in einem engkapillaren Hohlraumsystem viel größer werden als in der freien Flüssigkeit. Wenn die räumlichen Abmessungen aber allein maßgebend wären, so sollte bei allen Messungen des Dialysepotentials stets das kleinere Ion

[9]) J. Loeb und Beutner, Über die Potentialdifferenzen an den unversehrten und verletzten Oberflächen pflanzlicher und tierischer Organe, Biochem. Z. 41, 1 (1912); Beutner, Die Entstehung elektrischer Ströme in lebenden Geweben (Stuttgart 1920).

[10]) L. Michaelis, Molecular Sieve Membranes, Bull. Nat. Res. Counc. Nr. 69, Washington, D. C. (1929).

die Ladung der verdünnteren Lösung bestimmen. Die Versuche zeigen aber, daß die Natur der Membransubstanz ebenfalls für die Aufladung der verdünnteren Lösung von größter Bedeutung ist. Michaelis äußert sich hierüber folgendermaßen:

„Alle diese Membranen (Paraffin, Wachs, Mastix, Gummi, Pergament, Kollodium) zeigen in Berührung mit den meisten wässerigen Elektrolytlösungen eine negative Wandladung. Wahrscheinlich tritt bei den Membranen mit positiver Wandladung, die aber viel seltener sind, der umgekehrte Effekt ein, d. h. eine relative Bremsung der Kationen. Der einzigste Fall, wo bei diesen Membranen eine positive Wandladung das Vorzeichen des Dialysepotentials umkehrt, zeigte sich bei einer Mastixmembran, die zwischen zwei $Th(NO_3)_4$-Lösungen angeordnet war."

Das Verhalten der amphoteren Gelatine läßt diesen Wandeinfluß auch erkennen:

„Der isoelektrische Punkt der Gelatine liegt bei $p_H = 4{,}7$. Oberhalb dieses Wertes ist die Wand negativ geladen und sie bremst die Anionen, unterhalb ist sie positiv geladen und sie bremst deshalb die Kationen. Im isoelektrischen Punkt werden die relativen Werte der Ionenbeweglichkeiten nicht verändert. Die Effekte sind jedoch ziemlich klein, da die Gelatinemembran zu den Kolloidsieben gehört. Diese können nur andeutungsweise die Eigenschaften der Molekülsiebe zeigen, da die räumliche Behinderung der permeiernden Ionen in den Kolloidsieben nur klein ist."

Sehr interessant sind die Beziehungen, die von Michaelis zu anderen Gebieten (Physik und Biologie) aufgedeckt werden:

a) Die selektive Permeabilität der trockenen Kollodiummembran erinnert in vieler Hinsicht an die selektive Leitfähigkeit der kristallisierten Elektrolyte (Tubandt).

„Wahrscheinlich sind die engen Poren der trockenen Kollodiummembran nichts anderes als die Zwischenräume zwischen den mehr oder weniger regelmäßig angeordneten Zellulosenitratmolekülen in einem quasikristallinen Zustand."

b) Der Mechanismus der Glaselektrode (Cremer, Haber) läßt sich zwanglos durch die selektive Permeabilität der Glasmembran für Wasserstoffionen erklären:

„Man kann eine Glasmembran als ein Sieb betrachten, dessen Poren so klein sind, daß sie nur den kleinsten Kationen, nämlich dem Wasserstoffion, den Durchtritt gestatten. Andere Glassorten mit größeren Poren können auch für größere Kationen permeabel sein. In keinem Fall wurde irgendein Glaseffekt beschrieben, der durch Annahme einer Anionenpermeabilität erklärt werden könnte."

c) „Die von R. Beutner beschriebenen metallfreien galvanischen Ketten, die aus zwei wässerigen Phasen bestehen, und durch ein organisches Solvens als Zwischenphase getrennt sind, zeigen mitunter so hohe EMK.-Werte, daß sie den Potentialdifferenzen in lebenden Systemen (Rest-, Aktions- und Verletzungsströme) vergleichbar sind. Bei den Beutner'schen Modellen kann man die Potentialdifferenzen jedoch nicht auf eine Siebwirkung zurückführen. Diese Modelle sind sicherlich ganz verschieden von der Kollodiummembran, und es ist noch schwer zu entscheiden, ob das Beutner'sche Modell oder die Kollodiummembran als Modell für die Zellmembranen bessere Dienste leistet."

Auf Grund experimenteller und theoretischer Untersuchungen kommen K. H. Meyer[11]) und Mitarbeiter zu folgendem Ergebnis:

α) Die Permeabilität einer Ölschicht für ein Ion hängt von seiner Beweglichkeit und Löslichkeit, ausgedrückt durch seinen Verteilungskoeffizienten Öl/Wasser, ab.

Das Gegenion vergrößert oder verkleinert die Bewegung des ersteren je nach seinen Beweglichkeits- und Löslichkeitseigenschaften.

β) Die Beweglichkeit und Löslichkeit der Ionen rührt von einer Zwischenwirkung zwischen Ion und Solvens her. Es existieren keine Ölschichten mit Anionen- oder Kationenpermeabilität. Eine Ionenselektivität und einen Siebeffekt findet man nur in strukturierten Membranen. Es ist möglich, daß die Zellmembranen nicht immer einem reinen Membrantyp (Ölmembran oder Strukturmembran) angehören. Man kann Mosaikmembranen begegnen oder Strukturmembranen, die mit einem Öl durchtränkt sind.

d) Die Permeabilität einer ca. 0,01 cm dicken Kollodiummembran für Glukose besitzt einen sehr kleinen Zahlenwert, der von der Permeabilität der Zellenmembranen für Glukose weit übertroffen wird. Berücksichtigt man aber, daß die Dicke der Zellmembran sehr viel kleiner ist als die der Kollodiummembran — Fricke und Mc Clendon fanden für die roten Blutkörperchen eine Membrandicke von ca. 30 Å — so erweist sich die Permeabilität der Kollodiummembran als groß genug, um bei gleicher Membrandicke die Permeabilität der Zellmembranen zu erreichen.

Präzise Vorstellungen über den Mechanismus (loc. cit.) der selektiven „Ionenbremsung" findet man bei Michaelis nicht — manches deutet jedoch auf die schon von Bethe und Toropoff vertretene Annahme einer selektiven Ionenadsorption hin. Manegold und Viets führten die selektive Bremsung auf räumliche, chemisch affine und elektrisch adsorptive Behinderung der Ionen innerhalb der Membrankapillaren zurück.

Die Beobachtung, daß bei gleicher Absolutkonzentration die engporige Membran eine größere Positivierung des Diffusionspotentials bewirkt als die weitporige, erklären sie durch die Annahme, daß in einer engporigen Membran die innere Oberfläche der Membransubstanz größer sei als in einer weitporigen und daß aus diesem Grunde die Anionen in der ersteren viel vollständiger adsorptiert werden als in der letzteren. Gleichzeitig wird hierfür aber auch ein anderer Einfluß geltend gemacht, der vor allem die später sehr wichtige Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Absolutkonzentration des Elektrolyten erklären soll.

Es handelt sich hier um die Erscheinungen, die bei der Diffusion eines Elektrolyten in der Lösung eines Fremdelektrolyten auftreten, und die von Abegg und Bose — im Anschluß an die Nernst'sche Theorie des Diffusionspotentials — formuliert wurden. Es genügt hier nur die Feststellung, daß durch Zusatz eines Fremdelektrolyten das Diffusionspotential einer Konzentrationskette erniedrigt wird.

Nach der Ansicht von Manegold und Viets besteht zwischen dieser Erscheinung und der Erniedri-

[11]) K. H. Meyer, H. Hauptmann und J. F. Sievers, La perméabilité ionique de couches liquides non-aqueuses, Helv. chim. Acta **19**, 948 (1936); Analyse de la structure de membranes végétales et animales, Helv. chim. Acta **19**, 987 (1936).

gung des Dialysepotentials bei wachsender Absolutkonzentration und wachsender Kapillarweite ein sehr enger Zusammenhang, der sich vielleicht dadurch am einfachsten kennzeichnen läßt, daß man den Vorgang, der das Dialysepotential erzeugt, mit dem fremdelektrolytfreien Diffusionsvorgang vergleicht und den „Fremdelektrolyten bei der Diffusion" mit den Elektrolytmengen in Parallele bringt, die innerhalb der Kapillarräume frei beweglich vorhanden sind. Eine Vergrößerung der Kapillarweite und eine Erhöhung der Absolutkonzentration bewirken dann beide eine Verringerung des Dialysepotentials, ganz unabhängig von dem Vorzeichen des letzteren.

Manegold und Viets diskutierten auch den Einfluß der polykapillaren Membrannatur auf das Dialysepotential und kommen zu folgendem Schluß:

Für Membranen von großem Hohlraumvolumen (grobes, polykapillares Hohlraumsystem) sind die Dialysepotentiale kein entscheidendes Merkmal dafür, daß alle hindurchtretenden Ionen eine Durchtrittsbehinderung erfahren, denn nur wenige Kapillaren von genügender Feinheit reichen aus, um deutliche Dialysepotentiale zu erzeugen. Je geringer aber das Hohlraumvolumen wird (enges polykapillares Hohlraumsystem), desto mehr gewinnt das Dialysepotential als Kriterium für eine allgemeine Durchtrittsbehinderung an Gültigkeit (Porenstatistik).

Es läßt sich jedoch nicht bestreiten, daß die Annahme einer selektiven Adsorption für die Erklärung des Dialysepotentials oft unbefriedigend ist. Sie führt nämlich in vielen Fällen zu dem Schluß, daß die „elektroosmotisch negativ wirkende" Wandsubstanz die negativen Ionen einer Elektrolytlösung bevorzugt vor den positiven Ionen adsorbiert. Für die „elektroosmotisch positiv wirkende" Wand gilt das Analoge. Sie muß die positiven Ionen bevorzugt vor den negativen Ionen an der Wand festhalten.

2. Die neueren Theorien.

Wilbrandt[12]) war der erste, der sich von diesen Adsorptionsvorstellungen frei machte und die Entwicklung der neueren Theorien einleitete.

Auf den Beobachtungen Mathieu's[13]) fußend betrachtete Wilbrandt „eine völlig getrocknete Kolloidiummembran als einen Kristall in demselben Sinne, wie man Seide als einen Kristall betrachten kann. Die elektrostatischen Verhältnisse in den zwischenmolekularen Räumen sind dann bestimmt durch die Eigenschaften der anliegenden Molekülgruppen. Bei der Nitrozellulose sind es die —NO_2-Gruppen. Sie repräsentieren Dipole, deren äußeres in die Pore ragendes Ende negativ geladen ist".

Eine Adsorption von Anionen an diese Gruppen, deren negative Ladung durch Elektroosmose und Elektrophorese feststellbar ist, ist nicht zu erwarten, sondern im Gegenteil eine Abstoßung der Anionen innerhalb einer bestimmten Wirkungssphäre um die Dipole. In diese Wirkungssphäre können nur die Kationen eintreten. Je größer der Anteil dieses Wirkungsquerschnittes am Gesamtquerschnitt einer Pore ist, desto mehr steigt der selektive Charakter der Kationenpermeabilität[14]) an.

In ähnlicher Weise erklärt sich auch die amphotere Permeabilität einer Proteinmembran, die zwischen zwei gepufferten Lösungen von gleichem p_H eingeschaltet ist: die Ladung der Membran wird durch die Ladung des Proteinmoleküls bestimmt, die ihrerseits von dem p_H-Wert der Lösung und der Lage des isoelektrischen Punktes des Proteins abhängt. Die Behinderung der Kationen erfolgt in saurer Lösung unterhalb des isoelektrischen Punktes infolge Abstoßung durch das positiv aufgeladene Protein und nicht durch Immobilisierung der Kationen infolge einer Adsorption seitens des positiv aufgeladenen Proteins. Für die Behinderung der Anionen oberhalb des isoelektrischen Punktes gelten analoge Betrachtungen.

Diese Wildbrandt'schen Vorstellungen enthalten schon wesentliche Grundgedanken, der von T. Teorell und besonders von K. H. Meyer und Sievers[15]) entwickelten quantitativen Theorie des Dialysepotentials.

K. H. Meyer und Sievers kennzeichnen den Ausgangspunkt ihrer Betrachtungen folgendermaßen:

„Die organischen Gewebe stellen ein 3-dimensionales Netzwerk von Hauptvalenzketten dar. Diese Ketten tragen Seitengruppen, die die hydrophilen Eigenschaften erzeugen: die Celluloseketten tragen seitliche „Hydroxyl"-Gruppen, die Pektinketten tragen seitliche „Hydroxyl- und Karboxyl"-Gruppen, die Albuminketten tragen seitliche „Amino- und Karboxyl"-Gruppen.

Wenn eine weitmaschige Membran nur neutrale hydrophile Gruppen, z. B. alkoholische Hydroxyle, aufweist, so verhält sie sich perme-

[12]) W. Wilbrandt, The significance of the structure of a membrane for its selektive permeability, J. physiology **18**, 933 (1935).

[13]) M. Mathieu (Structural variations in the nitrocelluloses, Trans. Faraday Soc. **29**, 122, 1933) stellte fest, daß sich beim Verdampfen einer Nitrozelluloselösung ein Film bildet, dessen Röntgendiagramm zwar nicht sehr scharf, aber doch dem der Faser sehr ähnlich ist. Es müssen sich also die Moleküle zu einem großen Teil neugeordnet und eine Kristallstruktur gebildet haben.

[14]) Die Beobachtung Beutner's, daß beim Schütteln von Kollodiumwürfeln mit Lösungen von Chloriden die Lösungen sauer werden, konnte Wilbrandt bestätigen. Es handelt sich hier jedoch nicht um eine Bildung von HCl — wie Beutner annimmt — sondern um eine Bildung von Salpetersäure, die durch Hydrolyse des Kollodiums entstanden ist.

[15]) K. H. Meyer und J. F. Sievers, La permeabilité des membranes I. Theorie de la permeabilité ionique"; II. Essais avec des membranes selectives artificielles, Helv. chim. Acta **19**, 649, 665 (1936).

ierenden Ionen gegenüber wie freies Wasser. Die meisten der obigen Polymere, die pflanzliche und tierische Membranen aufbauen, besitzen jedoch ionisierte Gruppen wie „Karboxyle"- oder „Amino"-Gruppen. Im Innern einer solchen Membran befinden sich also unbewegliche Ionen, wie $—COO^-$, die durch eine äquivalente Zahl freier und beweglicher Ionen, wie H^+ oder K^+, neutralisiert werden. Taucht man eine derartige Membran in eine Salzlösung, so dringt eine kleine Salzmenge in die Membran ein. Wir haben dann außerhalb der Membran nur bewegliche und innerhalb der Membran bewegliche und unbewegliche Ionen, also analoge Bedingungen, wie sie von Donnan studiert wurden. Unsere „reale Membran" ersetzt eine der Lösungen Donnan's, die von der anderen Lösung (hier der Salzlösung) durch eine ideale Membran getrennt ist, und die für eine der anwesenden Ionenarten völlig impermeabel ist.

Loeb (J. gen. Physiol. **3—5**, 1920—1923) hat in seinen grundlegenden Arbeiten gezeigt, daß die Donnan'sche Theorie das Gleichgewicht zwischen Gelatine und den Albuminen einerseits und den Elektrolyten anderseits erklärt".

Zur Erhöhung der Anschaulichkeit und zur Festlegung der Begriffe wollen wir diese Vorstellungen etwas weiter ausbauen und die Erscheinungen der selektiven Permeabilität von Membranen an die Erscheinungen der selektiven Leitfähigkeit fester Elektrolyte anschließen.

Schaltet man eine Glasmembran (z. B. aus Na_2O-reichem Thüringer Glas) zwischen zwei $NaNO_3$-Schmelzen, so verhält sich das Glas beim Stromdurchgang als reiner Kationenleiter, indem fast ausschließlich die Natriumionen den Elektrizitätstransport innerhalb der Glasmembran übernehmen.

Die Erklärung dieser unipolaren Leitfähigkeit ergibt sich aus der Struktur des Glases, die — nach Zachariasen[16]) — am zweckmäßigsten als ein durch Hauptvalenzen zusammengehaltenes dreidimensionales Netzwerk regellos eckenverknüpfter Sauerstofftetraeder aufzufassen ist, in deren Mittelpunkt Si-Ionen sitzen. Diejenigen Sauerstoffionen jedes Tetraeders, die nicht in Eckenbildung mit einem zweiten Tetraeder verbunden sind, werden von den Alkali- und Erdalkaliionen abgesättigt.

In der Fig. 7 haben wir diesen Aufbau eines Glases von der Zusammensetzung Na_2O, CaO, 6 SiO_2 schematisch dargestellt.

Die Ionen sind maßstabsgerecht eingezeichnet. Um die Übersicht nicht zu beeinträchtigen, ist nur ein Teil der Sauerstoffionen in richtigem Maßstab angeordnet. Die restlichen sind durch kleine Kreise angedeutet.

Das gesamte —O—Si—O-Gerüst repräsentiert also ein in sich zusammenhängendes, ortsfestes Anion, dessen Ladungen durch die Na- und Ca-Ionen kompensiert werden. Wegen ihrer größeren Ladungsdichte sind die Ca-Ionen wesentlich fester an dieses Gerüst gebunden als die einwertigen Na-Ionen.

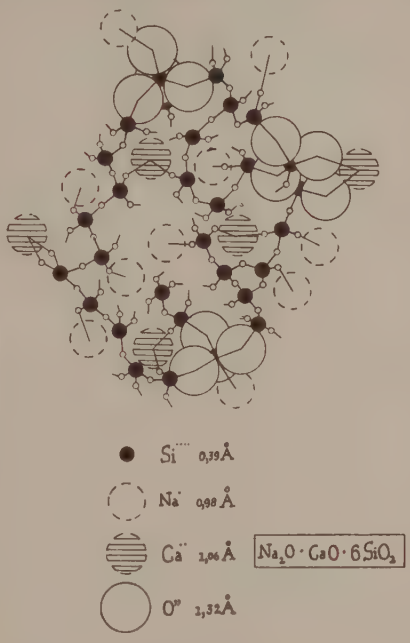


Fig. 7

Man kann deshalb verstehen, daß bei höheren Temperaturen — etwa von 250° C bis 300° C ab — das Glas als ein 100proz. Kationenleiter wirkt, und daß fast ausschließlich die Na-Ionen den Elektrizitätstransport übernehmen. Manegold und Mitarbeiter[17]) haben gezeigt, daß sich die abwandernden Na-Ionen durch andere Kationen elektrolytisch ersetzen lassen. Dieser Ersatz ist aber um so schwieriger, je stärker sich die Fremdionen in ihrer Größe und Ladungsdichte von den Na-Ionen unterscheiden.

Ist das Fremdion z. B. K^+, größer als das Na^+-Ion, so wird der Ersatz aus räumlichen Gründen durch einen „Siebeffekt" erschwert, was sich durch eine Vergrößerung des spezifischen Widerstandes des Ersatzsilikates und durch eine starke mechanische Spannung zwischen den unveränderten und den veränderten Schichten der Glasmembran dokumentiert.

Der Ersatz durch mehrwertige Ionen gelingt nur sehr schwierig, weil diese ebenso wie die Ca-Ionen durch starke Polarisationskräfte an das O—Si—O-Gerüst gebunden werden.

Auch der Ersatz durch Wasserstoffionen (Protonen) bei Anwendung einer Glimmlichtelektrolyse ist

[16]) W. H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. amer. chem. Soc. **54**, 3841 (1932).

[17]) E. Manegold und F. A. Schneider, Über den Elektrizitätstransport durch Phasengrenzen. System I. Glas—Gas. Die elektrolytische Einführung von Wasserstoff in Glas. Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 197 (1932). — C. Stüber, Z. physik. Chem. Abt. A **172**, 401 (1935); E. Manegold und C. Stüber, System II: Glas-Metallschmelze; System III: Glas-Salzschmelze, Z. physik. Chem. Abt. A **173**, 321 (1935).

nicht so einfach durchzuführen, wie das auf den ersten Blick wohl aussieht, denn die Protonen vereinigen sich mit den nicht abgesättigten Sauerstoffionen sofort unter Bildung einer —OH—Gruppe, die in dem —O—Si—O-Gerüst dieselbe Rolle spielt wie in der Pseudoform der wasserfreien Sauerstoffsäuren:

Also auch hier führt die hohe Ladungsdichte des Fremdions zu einer starken Herabsetzung der Leitfähigkeit der elektrolytisch veränderten Glasschicht.

Auf Grund dieser elektrolytischen Versuche an Glasmembranen lassen sich nun leicht die Erscheinungen ableiten, die hinsichtlich der Permeabilität der Glasmembran für Ionen zu erwarten sind, wenn man nur dafür sorgt, daß beiderseits der Membran für die betreffende Ionenart ein Konzentrationsunterschied aufrechterhalten wird (z. B. durch Verwendung von KNO_3-Schmelzen mit einem verschiedenen Gehalt an $NaNO_3$ oder durch Verwendung verschieden konzentrierter Na-Amalgame).

Der 100proz. Kationenleitfähigkeit muß eine 100proz. Kationenpermeabilität entsprechen. Die 100proz. Kationenpermeabilität bedingt ein „unipolares" Dialysepotential $(E_\delta)_0$, das genau der Formel

$$(E_\delta)_0 = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e}{c_a}$$

gehorchen muß.

Die Einstellung dieses Potentials wird sich vermutlich um so schneller vollziehen, je beweglicher die Kationen innerhalb des Glases sind, d. h. je höher die Versuchstemperatur gewählt wird und je Na-ähnlicher das betreffende Fremdion innerhalb gewisser Grenzen ist. Ein wirklicher Durchtritt von Na^+-Ionen aus der einen Schmelze in die andere (Dialyse) ist nur auf Grund eines Kationenaustausches möglich.

In ganz analoger Weise müßte auch eine 100proz. Anionleitfähigkeit (z. B. $PbCl_2$) mit einer 100proz. Anionenpermeabilität verbunden sein.

Nehmen wir nun an, daß in der Glasmembran ein Kapillarsystem vorhanden wäre, dessen Kapillarweite so groß ist, daß auch die $NaNO_3$-Moleküle in dasselbe eindringen und sich in ihm bewegen können, so wird aus der unipolarleitenden bzw. unipolarpermeablen Membran eine bipolarleitende bzw. bipolarpermeable Membran, indem zu dem unipolaren Materialtransport an der Kapillarwandung der bipolare Materialtransport im Kapillarvolumen hinzutritt. Je größer die Kapillarweite und die $NaNO_3$-Konzentration gewählt wird, desto mehr überwiegt die „Volumenpermeabilität" die „Grenzflächenpermeabilität". Das bei kleinen $NaNO_3$-Konzentrationen unipolare Dialysepotential $(E_\delta)_0$ nähert sich mit wachsender Konzentration über dem bipolaren Dialysepotential E_δ dem freien Diffusionspotential E_D, und der unipolare Ionenaustausch geht in die normale bipolare Dialyse über. Die „Selektivität" der Leitfähigkeit bzw. der Permeabilität nimmt also mit wachsender Kapillarweite und wachsender Konzentration ab.

Wenn wir nun das —O—Si—O-Gerüst des Glases durch ein anderes in sich zusammenhängendes und mit ionisierten Seitengruppen versehenes Gerüst aus in sich verfilzten und vernetzten Tetraederketten ersetzen, so wird sich — hinsichtlich der eben geschilderten Leitfähigkeits- und Permeabilitätsverhältnisse — im Grundsätzlichen nichts ändern.

Die in der Fig. 8 schematisierte Membran möge — im Sinne von K. H. Meyer und Sievers — aus einem regellosen Gerüst organischer

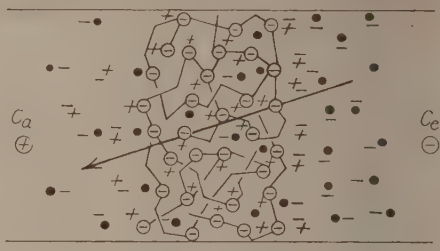


Fig. 8

Hauptvalenzketten bestehen, die mit ortsfesten aber ionisierbaren —COOH-Gruppen durchsetzt sind. Das Kapillarsystem der Membran soll so weiträumig sein, daß die Moleküle des Wassers und die eines Fremdelektrolyten in die Hohlräume eintreten können. Es handelt sich also um eine bipolarleitende bzw. bipolar permeable Membran, deren Grenzflächenpermeabilität groß sein soll gegen die Volumenpermeabilität.

N. B. Wenn wir hier die Betrachtungen an den Glasmembranen eingeschaltet haben, so geschah das nicht nur, um für die hier zu behandelnden Membranen ein gut untersuchtes Modell zu diskutieren, sondern es schien uns auch geboten, die schon von Michaelis betonten nahen Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Permeabilität kurz hervorzuheben und die Nomenklatur für beide Vorgänge möglichst einander anzugleichen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß wir unsere elektrolytischen Untersuchungen an Glasmembranen noch durch Messungen des Dialysepotentials ergänzen werden, um zu sehen, wie sich in Schmelzen und Lösungen bzw. unter dem Einfluß der Wärme und des Wassers die betreffenden Vorgänge abspielen. Man muß nämlich beachten, daß die aus einer hochpolymeren Säure gebildete Membran nur so lange bei gewöhnlicher Temperatur für irgendwelche Ionen permeabel ist, so lange ihre —COOH-Gruppe durch Anlagerung von Wasser in —COO′ und H_3O^+ ionisieren kann. Können die Wassermoleküle aus räumlichen oder anderen Gründen nicht in das Hohlraumsystem eindringen, so wird sich diese wasserfreie organische Membran in bezug auf Leitfähigkeit und Permeabilität wie eine Glasmembran verhalten und ebenso wie diese einen bei Zimmertemperatur vollkommenen Isolator repräsentieren. Erst durch Temperatursteigerung könnte möglicherweise die Ionisation wieder erzwungen werden und die Beweglichkeit der Ionen wachsen, sofern es nicht vorher zu einer Abspaltung von H_2O kommt. Gleichzeitig entsteht nun wieder die Möglichkeit zur Ausbildung von Dialysepotentialen zwischen verschieden konzentrierten Schmelzen und zum unipolaren Ionenaustausch.

Aus diesen Überlegungen würde folgen, daß das Auftreten eines Dialysepotentials bei gewöhnlicher Temperatur notwendig die Gegenwart von Wasser oder eines anderen Ionisationsmittels zwischen der Membransubstanz voraussetzt. Die Gegenwart des Ionisationsmittels und das richtige Ansprechen des Dialysepotentials auf die Konzentrationsunterschiede beiderseits der Membran setzen aber die Existenz eines — wenn auch sehr feinkapillaren — Hohlraumsystems innerhalb der Membran voraus. Vielleicht

Soeben erschien:

ABFALLSTOFFE

der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung

von

Emil J. Fischer

Technischer Chemiker, Berlin

XII, 256 Seiten, mit 22 Abbildungen im Text
Preis RM 14.—, in Leinen geb. RM 15.—
(Technische Fortschrittsberichte Band 43)

In den letzten Jahrzehnten sind auf dem Gebiete der Abfallbearbeitung und -verwertung ganz beachtliche Fortschritte zu verzeichnen, die in neuen Arbeitsmethoden und Apparaturen, mit deren Hilfe neue Rohstoffe und wichtige Nebenprodukte hergestellt werden, ihren Ausdruck finden. Eine neue große, lebensfähige Industrie, die sich ausschließlich der Verwertung der Abfälle zuwendet, ist entstanden. Mehr denn je werden sowohl in der Industrie als auch in den gewerblichen, kommunalen, haus- und landwirtschaftlichen Betrieben alle Kräfte eingesetzt, um die in zahlreicher und mannigfaltiger Form auftretenden Abfallstoffe zu sammeln und wieder neu zu verwenden.

Das vorliegende Buch schildert die jetzt gebräuchlichen und wirtschaftlich bemerkenswerten oder wertvollen Arbeitsverfahren aus allen maßgebenden organisch-chemischen Industrien und Gewerben und gibt eine Übersicht über die Abfall- und Nebenprodukte sowie ihre Verwertung. Es ist so eine für Praxis und Forschung in gleicher Weise wertvolle zusammenfassende Darstellung entstanden, die auch zum weiteren Ausbau einer planmäßigen Abfallwirtschaft einen wichtigen Beitrag leisten wird. Anschauliche Abbildungen unterstützen die ohnehin schon leichte Verständlichkeit.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Dezember 1938

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

Aus dem Inhalt:

A. Allgemeines

1. Einleitung — 2. Fabrikationsvorgänge und Fabrikationsprodukte — 3. Abfallstoffe und Nebenprodukte — 4. Auftreten größerer Mengen Abfallstoffe — 5. Äußere Beschaffenheit und Natur der organischen Abfallstoffe — 6. Verwertung organischer Abfallstoffe — 7. Art und Wesen der Aufarbeitungsverfahren — Gruppierung der Abfallstoffe

B. Spezieller Teil

I. Abfallstoffe von der trockenen Destillation der Brennstoffe und deren Veredelung

1. Abfallprodukte der Steinkohlendestillation
2. Abfallstoffe der Braunkohlenschwelerei usw.
3. Abfallstoffe der Torfdestillation
4. Holzdestillation und Verarbeitung von Destillationsprodukten
5. Destillation bituminöser Schiefer und ähnlicher Naturstoffe
6. Erdöldestillation, Spalt- und Hydrierverfahren für Erdölprodukte
7. Erdölraffination; Schmierölreinigung
8. Erdwachsverarbeitung
9. Asphaltverarbeitung und -veredelung

II. Abfälle von der Gewinnung und Verarbeitung der Fette, fetten Öle und Wachse

1. Ölgewinnung, Ölreinigung und Ölveredelung
2. Seifenfabrikation
3. Glyzerinherstellung
4. Stearinfabrikation
5. Linoleumfabrikation
6. Wachsraffination

III. Abfallstoffe von der Gewinnung, Reinigung, Veredelung und Verarbeitung der Naturharze

1. Gewinnung und Destillation des gewöhnlichen Harzes (Fichtenharz)
2. Gewinnung und Veredelung anderer Harze
3. Lack- und Firnisfabrikation

IV. Abfallstoffe von der Fabrikation der ätherischen Öle und des Kampfers

V. Abfallstoffe von der Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks, der Guttapercha und Balata

1. Natürlicher Kautschuk, natürliche Guttapercha und Balata
2. Synthetischer Kautschuk

VI. Abfälle aus der Industrie der Kohlehydrate

1. Zellstoffherstellung, Papierfabrikation, Pergamentpapier- und Vulkanfiberherstellung, Korkgewinnung und Korkverarbeitung
2. Stärkefabrikation
3. Stärkezuckerfabrikation
4. Rübenzuckerindustrie
5. Holzverzuckerung

VII. Abfallstoffe von der chemischen Umwandlung der Zellulose in Ester und Äther

1. Zellulosenitratherstellung, Zelluloidfabrikation
2. Zelluloseazetatherstellung
3. Zelluloseätherherstellung
4. Kunstseidenfabrikation

VIII. Abfälle aus der Gärungsindustrie
1. Weinbereitung
2. Bierbrauerei
3. Spiritusfabrikation (Brennerei)
4. Essigfabrikation — Mostrichfabrikation
5. Brotbäckerei

IX. Abfälle von der Verarbeitung der Milch und ihrer Nichtfettbestandteile
1. Molkereibetrieb
2. Milchzuckerherstellung
3. Milchsäureherstellung
4. Kaseinverarbeitung (Galalithfabrikation)

X. Abfälle von der Herstellung und Veredelung von Genußmitteln und der Konservierung von Nahrungsmitteln
1. Kaffee
2. Kakao- und Schokoladenfabrikation
3. Konservenindustrie; Früchteverarbeitung; Fischverarbeitung
4. Tabakverarbeitung

XI. Abfälle von der Lederfabrikation

XII. Abfälle von der Leimfabrikation

XIII. Abfälle von der Herstellung der Knochenkohle und Knochendestillation

XIV. Abfälle von der großtechnischen Herstellung organischer Chemikalien (Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation, der Herstellung photographischer und pharmazeutischer Präparate, Riechstoffe, Süßstoffe usw.)
1. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- und Nitroderivate
2. Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone
3. Organische Säuren, ihre Salze und Ester, Säureanhydride
4. Aminbasen und ihre Derivate
5. Amide
6. Phenole, Naphthole und ihre Derivate
7. Schwefelkohlenstoff und seine Derivate
8. Zyanverbindungen
9. Verschiedene andere organische Einzelverbindungen

XV. Abfallstoffe aus der Industrie der künstlichen, organischen Farbstoffe

XVI. Abfälle von der chemischen Behandlung und Veredelung der Textilfaser und ihrer Vorbereitung für die Textilindustrie

XVII. Verwertung und Aufarbeitung von gesammelten Abfällen organischer Natur
1. Altpapier
2. Textilabfälle
3. Altkautschuk (Altgummi)
4. Lederabfälle
5. Altöle (gebrauchte Schmieröle)
6. Blut der Schlachttiere
7. Zelluloidabfälle, Photo-, Kinofilme usw.
8. Abfälle von Kunstharzen und plastischen Massen

Literaturverzeichnis . Patentnummernverzeichnis . Namenregister . Sachregister.

Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung

Von **Emil J. Fischer,** Technischer Chemiker, Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 36.)* X, 156 S., mit 40 Abb. (1936). RM 9.—, geb. RM 10.—.

INHALT (stark gekürzt): **A. Allgemeines. — B. Spezieller Teil: I. Abfallstoffe aus der anorganisch-chemischen Großindustrie.** — 1. Abfälle von der Herstellung anorganischer Säuren — 2. der Alkalien und Erdalkalien — 3. des Ammoniaks und anorganischer Ammoniumsalze — 4. des Chlorkalks und anderer chlorhaltiger Bleichmittel — 5. Abfälle von der Gewinnung des Broms und von Bromiden — 6. des Jods und von Jodiden — 7. Abfälle des Salinenbetriebes (Speisesalz-Erzeugung) (Dornstein, Pfannenstein, Mutterlauge usw.) — 8. der Sodaindustrie — 9. der großtechnischen Herstellung anorganischer Natriumsalze — 10. der großtechnischen Herstellung anorganischer Kalisalze — 11. der Herstellung löslicher Erdalkalisalze und Magnesiumverbindungen — 12. Herstellung der Tonerde und von Aluminiumsalzen — 13. der Gewinnung des Schwefels und der Schwefelalkalien — 14. der Herstellung wasserlöslicher, technisch wichtiger Metallsalze mit Ausschluß der Alkali-, Erdalkali-, Magnesium- und Aluminiumsalze — 15. Abfälle von der Herstellung der Mineral- und Metallfarben — 16. Abfälle von der Herstellung anorganischer Düngemittel — 17. der Herstellung von Metallkarbiden und von der Karbidverwertung (Azetylenerzeugung) — 18. von verschiedenen kleineren Fabrikationsverfahren der anorganisch-chemischen Industrie. — **II. Abfallstoffe der Silikatindustrie. — III. Abfälle aus der Eisenhüttenindustrie:** Roheisenerzeugung (Hochofenbetrieb) — Schlacke —, Gichtgas — Klärschlamm — Gichtstaub — Ofenbrücke — Bodensauen — Mischerschlacke — Frischherd- und Puddelschlacken — Konverterschlacken (Bessemer- und Thomasschlacke) — Konverterabgase — Martinofenschlacken — Schlacken von Stahlveredelungsverfahren — *Norsk-Staal*-Verfahren — Ferrosilizium. — **IV. Abfälle aus der Metallhüttenindustrie** (ausschließlich der Gewinnung der Edelmetalle und seltenen Metalle). — **V. Abfälle von der Gewinnung der Edelmetalle und von seltenen Metallen. — Anhang:** 1. Abfälle aus metallurgischen Nebenbetrieben (Metallbeizereien, galvanotechnische Anstalten usw.) — 2. Rückgewinnung von Koks und Kohle aus Feuerungsrückständen. — **Literaturverzeichnis. — Patentnummern-Verzeichnis. — Namenregister. — Sachregister.**

Eine planmäßig durchgeführte Abfallwirtschaft ist zurzeit für Deutschland eine volkswirtschaftliche Notwendigkeit. Daher ist eine zusammenfassende Darstellung dieses höchst wichtigen Gebietes ganz besonders willkommen. Weite Kreise der in der anorganisch-chemischen Industrie tätigen Fachgenossen werden zweifellos in der vorliegenden schönen Abhandlung wertvolle Anregungen finden. *(Ztschr. f. physikal. Chemie)*

... kann das Buch für jeden technischen Chemiker nur wärmstens empfohlen werden. Aber auch der wissenschaftliche Chemiker wird das Buch mit großem Interesse lesen, weil neue Anregungen daraus geschöpft werden können. Denn es handelt sich hier ja nicht allein um Abfallstoffe im gewöhnlichen Sinne und um möglichst restlose Verwertung von Industriestoffen, es sind vielmehr auch eine große Zahl der immer bedeutungsvoller werdenden Verfahren geschildert, bei denen es sich darum handelt, aus irgendwelchen Rohstoffen technisch wichtige Stoffe anzureichern, die in den Rohstoffen nur in äußerst minimalen Mengen vorhanden sind. Gerade die Bewältigung solcher Aufgaben wird ja neuerdings für die gesamte chemische Industrie immer bedeutungsvoller. *(Ztschr. f. Elektrochemie)*

Bei Durchsicht der Schrift staunt man über die Menge der Abfallstoffe, die es gibt und von denen viele als wertlos weggeworfen werden; die heutige wirtschaftliche Lage gebietet aber, ihrer Verwertung erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Das Buch verdient daher allgemeine Beachtung. *(Sprechsaal)*

Im ganzen betrachtet, ein äußerst lehrreiches und nützliches Buch für die gesamte einschlägige chemische Industrie. Die gemeinverständliche Darstellung wie die Gruppierung des Stoffs in übersichtlicher Form machen das Buch doppelt wertvoll. *(Zement)*

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Industrie der Fette und Seifen

Von Dr. **Otto Stelner,** Osnabrück. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 8.)* VIII. 83 S. (1925). RM 3.60, geb. RM 4.70.

Das gewandt geschriebene und sehr empfehlenswerte Büchlein wird jedem Interessenten, der ein Bild von der neueren Entwicklung der Fett- und Seifentechnik gewinnen will, gute Dienste leisten. (Ztschr. d. Dtsch. Öl- u. Fettindustrie)

Kolloidchemie der Seifen

Von Doz. Dr. **E. L. Lederer,** Hamburg. *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Bd. 5.)* XVI. 430 S., mit 74 Abb., 3 Tafeln (eine davon mehrfarbig) und 244 Tab. (1932). RM 38.—; geb. RM 39.80.

. . . ein Buch, an dem kein Fachgenosse, auch wenn er nicht irgendwie direkt an den Seifen interessiert ist, vorbeigehen kann u. das wohl niemand ohne Befriedigung aus der Hand legen wird. (Koll.-Ztschr.)

Schmiermittel

Von Dr.-Ing. **C. Walther.** *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 23.)* X, 144 S., mit 14 Abb. (1930) RM 10.—, geb. RM 11.25.

Das Buch kann allen Chemikern, Ingenieuren und Ölfachleuten, die sich auf dem Gebiete der Ölforschung unterrichten wollen, als handliches Nachschlagebuch bestens empfohlen werden. (Brennstoff-Chemie)

Motortreibmittel

Von Dr.-Ing. **C. Walther.** *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 41.)* VIII, 108 S., mit 19 Abb. (1937). RM 6.—, geb. RM 7.—.

Als Gegenstück zu dem im gleichen Verlage erschienenen Buche „Schmiermittel" gedacht, will diese Schrift über die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der Treibstoffe, insbesondere über deren Herstellung und Eigenschaften, berichten. Diese Absicht ist dem Verfasser gelungen. Einleitend beleuchtet er die so bedeutsamen Beziehungen der Kraftstoffe zum Motor, so u. a. die Verbrennungsvorgänge, die Frage der Klopffestigkeit sowie die Mittel zur Verhütung des Klopfens. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit den Herstellungsverfahren, so u. a. mit der Destillation, Kondensation, Polymerisation, Kohlenoxydhydrierung, Spaltung und Kohlehydrierung. Weitere Abschnitte sind den Katalysatoren, der Raffination sowie den gasförmigen Motortreibstoffen gewidmet. Sehr erfreulich wirken die zahlreichen Schrifttumshinweise, da sie dem Leser das Quellenstudium erleichtern. Das ausgezeichnete Bändchen verdient weiteste Verbreitung. (Chemiker-Zeitung)

Erdöl und verwandte Stoffe

Von Dr. phil. **Rud. Koetschau,** Hamburg. (Sonderausgabe aus Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie.) VI, 148 S., mit 32 Abb., zahlreichen Tabellen und 1 Tafel (1930). RM 7.20.

Diese umfangreiche Arbeit enthält die wesentlichen Ergebnisse der Physik und Chemie des Erdöles. Während die bekannten kleineren Erdöl-Monographien vorwiegend technologisch gerichtet sind, soll diese kurzgefaßte enzyklopädische Arbeit als rein wissenschaftlicher Überblick in die Probleme der Erdölforschung einführen und zum Studium der vielseitigen Erdölliteratur anregen.

Chemie und Technologie der Leim- und Gelatine-Fabrikation

Mit einem Anhang: **Sonstige Klebstoffe.** Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. **O. Gerngroß,** Berlin und Ankara, und Dr. **E. Goebel,** Siegen i. W. XII, 535 S., mit 150 Abb. (1933). RM 34.—, geb. RM 36 —.

Es ist so eine Monographie der Industrie des Leimes und der Gelatine entstanden, die bei der bisherigen spärlichen Sammelliteratur über dieses weite Gebiet der Technik als wahre Pionierarbeit gewertet werden muß und immer ihren Wert beibehalten wird. (Chemiker-Zeitung)

Leim und Gelatine

Von Prof. Dr. **E. Sauer,** Techn. Hochschule in Stuttgart. *(Sonderabdruck aus der „Kolloidchemischen Technologie", herausgegeben von Dr. Dr. E. Liesegang.)* V, 57 S., mit 40 Abb. (1927). RM 2.70.

Kolloidchemische Technologie

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik. Unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. **Raph. Ed. Liesegang,** Frankfurt a. M. **2.,** vollständig umgearb. Aufl. VIII, 1085 S., mit 376 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (1932). RM 68.—, in Halbleder geb. RM 72.—.

Die Darstellungen der einzelnen Teildisziplinen in den Kapiteln stellen eine erhebliche Bereicherung des Schrifttums der chemischen Technologie dar, da der Technologe im vorliegenden Werke Dinge findet, die er vergeblich selbst in größeren „Technologien" sucht. (Österreich. Chemiker-Zeitung)

Wachse, wachsähnliche Stoffe und technische Wachsgemenge

Von **Emil J. Fischer,** Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 31.)* XII, 192 S., mit 6 Abb. und 6 sehr umfangreichen Übersichtstabellen über Kennzahlen, Zusammensetzungen und erteilte Patente (1934). RM 13 —, geb. RM 14.—.

Das Buch bietet einen zusammenfassenden Bericht über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte in der Wachschemie und -technologie, wobei sämtliche In- und Auslandspatente über die Gebiete Wachse, Wachsersatzstoffe und technische Wachsgemenge seit 1920 ihrem Inhalt nach kurz angeführt werden. Ein derartiges Buch hat bisher gefehlt. (Kunststoffe)

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Einführung in die chemische Technologie der Brennstoffe

Unter Mitarbeit von Dr. D. Aufhäuser Hamburg, Prof. Dr. E. Graefe, Dresden, Prof. Dr. G. Keppeler, Hannover, Dr. R. Kissling, Bremen, Prof. Dr. H. Menzel, Dresden, Dipl.-Ing. F. Schreiber, Breslau, Dr.-Ing. W. Schroth, Dresden, herausgeg. von Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. **Edm. Graefe,** Dresden. VIII, 197 S., mit 91 Abb. (1927). RM 9.—, geb. RM 10.—.

. . . so ist denn ein Buch entstanden, das in anschaulicher Darstellung, unterstützt von einer großen Anzahl guter Abbildungen, einen vorzüglichen Überblick über die in den einzelnen Industriezweigen bewährten Verfahren und apparativen Einrichtungen zur Gewinnung und Aufbereitung von Brennstoffen und der aus ihnen gewonnenen Produkte gewährt. (Asphalt- und Teerindustrie)

Kokereiwesen

Von Prof. Dr. **H. Hock,** Bergakademie Clausthal. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 21.)* VIII, 172 S., mit 32 Abb. (1930) RM 12.60, geb. RM 14.—.

Industrie der Holzdestillationsprodukte

Von Dr. **G. Bugge,** Konstanz. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 15.)* VIII, 206 S., mit 31 Abb. und zahlreichen Tabellen (1927). RM 13.50, geb. RM 14.85.

Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Peche

Von **Emil J. Fischer,** Technischer Chemiker, Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 19.)* VIII, 114 S. (1928). RM 7.20, geb. RM 8.50.

Jeder, der sich mit dem vorliegenden Gebiet zu befassen hat, wird sich dank der klaren und übersichtlichen Zusammenstellung rasch über einschlägige Fragen unterrichten und auf Grund der zuverlässigen und umfassenden Literaturangaben weiteres Studienmaterial beschaffen können. (Zeitschr. f. angew. Chemie)

Schwefel

Von Dr. **Erich Thieler,** Frankfurt a. M. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 38.)* VIII, 132 S., mit 24 Abb. und 3 Kartenskizzen (1936). RM 8.—, geb. RM 9.—.

Das Buch ist unentbehrlich für den Fabrikanten von Schwefelkohlenstoff, Viskosekunstseide, Kautschukwaren, Ultramarin, Zinnober und Schwefelfarbstoffen, Ölraffination, Kälteerzeugung usw. usw. Der deutsche Rohstoffmangel ist besonders berücksichtigt. Autor und Verlag gaben sich größte Mühe, ein vollendetes Buch herauszubringen. (Österr. Chemiker-Ztg.)

Katalytische Reaktionen

In der organisch-chemischen Industrie. I. Teil. Von Dr.-Ing. **Horst Brückner,** Mülheim-Ruhr. *(Techn. Fortschrittsberichte Bd. 22.)* VIII, 168 S., mit 9 Abb. (1930). RM 13.—, geb. RM 14.40.

Die Anwendung der katalytischen Methoden in der organisch-chemischen Industrie hat in der Nachkriegszeit einen immer größeren Umfang erreicht, und es ist deshalb eine Schrift zu begrüßen, die in knapper, klarer und übersichtlicher Anordnung nicht nur alle katalytischen Verfahren behandelt, die bereits zum dauernden Inventar des chemischen Großbetriebes gehören, sondern auch diejenigen, die noch in der Entwicklung begriffen sind und zu großen Hoffnungen berechtigen, wie z. B. die mit Silika-Gel u. a. m. . . . Das Buch sollte in keiner Bibliothek eines auf dem Gebiete der organischen Chemie tätigen Fachgenossen fehlen. (Chem.-techn. Rundschau)

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Prof. Dr. **W. Langenbeck,** o. Professor a. d. Universität Greifswald. XV, 537 S., mit 5 Abb. (1938). Geb. RM 15.—.

Das Werk ist ein zeitgemäßes und modernes Lehrbuch der organischen Chemie, das sich in der Anlage und im Aufbau wesentlich von den vorhandenen Veröffentlichungen dieser Art abhebt. Für den Chemiker und chemisch interessierten Mediziner, für den Pharmazeuten und Biologen ist dieses neuzeitliche Lehrbuch eine wirkliche Grundlage für ein gediegenes und festes Wissen. Als Gesamtschau über die organische Chemie, bei der die Rohstoffe und Naturstoffe einen wichtigen Platz einnehmen und die Katalyse stark in den Vordergrund rückt, wird es auch dem in der Praxis stehenden Chemiker von großem Nutzen sein.

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie

Von Dr. **R. Houwink,** Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland. Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle" von Dr. **W. G. Burgers,** Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland, und einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing., Dr.-Ing. e. h. **E. Seidl,** Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem. XVI, 367 S., mit 230 Abb. RM 33.—, geb RM 35.—.

Dieses Werk ist die erste deutsche Veröffentlichung, die das heute so wichtige Problem Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie vom Standpunkt des Physikers, Chemikers und wissenschaftlichen Technologen betrachtet. Es gibt einen Einblick in die Struktur zahlreicher Stoffe, zeigt ihre Formänderungen auf und gibt Anregungen für Prüfmethoden.
Die zahlreichen Untersuchungen, die an einer großen Menge von unterschiedlichen Stoffen angestellt wurden und hier einer Betrachtung unterzogen werden, sind äußerst aufschlußreich und werden Forschung und Praxis maßgeblich beeinflussen und fördern.

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung

Eine Darstellung der ernährungswirtschaftlichen und ernährungswissenschaftlichen Aufgaben unserer Zeit. Von Dr. **Wilhelm Ziegelmayer,** Regierungsrat im Reichskriegsministerium Berlin. Unter Mitwirkung von Dr. **Heinrich Pabst,** Reichsnährstand Berlin. **2.,** vermehrte und verbesserte Auflage (1937). XII, 342 S., mit 8 Abb. und zahlreichen Tabellen. RM 11.—, geb. RM 12.—.

„... Selten ist ein Buch zu passenderer Zeit geschrieben worden. Gestützt auf hervorragende Sachkenntnis, hat Ziegelmayer hier einen außerordentlich dankenswerten Beitrag zu dem deutschen Rohstoffproblem geleistet und eine klare Übersicht über die derzeitige Situation sowie die Maßnahmen, die das Problem zu lösen geeignet sind, gegeben. ..." *(Fette und Seifen)*

Unsere Lebensmittel

und ihre Veränderungen. Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft. Von Dr. **Wilhelm Ziegelmayer,** Berlin. Mit 250 Versuchen für Kurse und Unterricht. Für Ärzte, Chemiker, Lehrer, Krankenanstalten und Diätküchen, Landwirtschaft und Nahrungsmittelindustrie. XVI, 322 S., mit 43 Abb. und 57 Tabellen (1933). RM 10.—, geb. RM 11.20.

„... Ziegelmayer hat sich ein großes Verdienst erworben, hier einmal die bestehenden küchenchemischen Erfahrungen unter Verarbeitung seiner eigenen Untersuchungen auf dem Gebiet zusammengetragen zu haben. Das Buch wird dazu beitragen, das Studium der Koch- und Nahrungsmittellehre einen weiteren Schritt vorwärtszubringen. ..."

(Ztschr. f. Volksernährung)

Entwertung unserer Lebensmittel?

Veränderungen der Lebensmittel bei der Gewinnung und Zubereitung. Mit allgemeinen Angaben über die wichtigsten Lebensmittel. Im Anhang: Die Schulungsrichtlinien für Volksernährung. Bearbeitet von der Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernährung beim Reichsgesundheitsamt. (Heft 2 der Schriftenreihe der Reichsarbeitsgemeinschaft für Volksernährung.) 36 S. (1936). RM —.50. Partie-Preise: 25 Expl. je RM —.45; 50 Expl. je RM —.40; 100 Expl. je RM —.35; 500 Expl. je RM —.30; 1000 Expl. je RM —.25.

Mehlchemie

Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Müllerei und Bäckerei. Von Prof. Dr. **Karl Mohs,** Direktor des Staatl. Institutes für Müllerei in Berlin. **3.,** umgearbeitete Auflage. VIII, 172 S., mit 24 Abb. (1931). Geb. RM 8.—.

Kolloidchemie der Stärke

Von Prof. Dr. **M. Samec.** *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Bd. 2.)* XX, 509 S., mit 51 Abb. und 286 Tabellen (1927). RM 27.—, geb. RM 28.80.

Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel

Von Dr. **Julius Schülein,** München. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 35.)* **2.,** umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 262 S., mit 22 Abb. und 10 Tabellen (1938). RM 11.—, geb. RM 12.—.

Die neueren Milchindustrien

Von Dr. **L. Eberlein,** Leipzig. Mit einem Vorwort von H. Tessmer, Abteilungsleiter für Warenerfassung und -verteilung in der Hauptvereinigung der Deutschen Milchwirtschaft. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 14.)* **2.,** vollständig neubearbeitete Auflage. VIII, 152 S., mit 35 Abb. (1936). RM 5.50, geb. RM 6.50.

Laboratoriumsbuch für den Nahrungsmittelchemiker

Von Prof. Dr. **A. Beythien,** Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden. XXIV, 589 S., mit 15 Abb. und zahlreichen Tabellen (1931). RM 34.20, geb. RM 36.—.

Zucker-Fabrikation

Von Fabrikdirektor **Fr. Brukner,** Kleinwanzleben, und Dr. **W. Dörfeldt,** Berlin-Siemensstadt. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 45.)* (1939). Etwa VIII, 160 S. Etwa RM 12.—.

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

Latex (Kautschukmilchsäfte)

Sein Vorkommen, seine Gewinnung, Eigenschaften sowie technische Verwendung. Von Prof. Dr. **E. A. Hauser.** Mit einem Anhang: Patentübersicht, bearbeitet von Dr. Carl Boehm von Boernegg. XII, 231 S., mit 74 Abb. (1927). RM 12.—, geb. RM 13.50.

In vorliegender Monographie über Latex werden vor allem die neuesten, zumeist kolloidchemischen Forschungen, ferner die neuesten auf Latex bezüglichen Verfahren sowie die bis heute bekanntgewordenen technischen Anwendungsmöglichkeiten besprochen, doch finden auch ältere Angaben Berücksichtigung. *(Die chem. Industrie)*

Fortschritte in der Kautschuk-Technologie

Von Dr. **F. Kirchhof.** *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 13.)* XII, 201 S., mit 66 Abb. und 1 Tafel (1927). RM 9.—, geb. RM 10.50.

. . . zeichnet sich durch klare Übersichtlichkeit des vorhandenen reichen Stoffes aus. Insbesondere der technologische Teil, der, von der Gewinnung des Latex ausgehend, über die Verwendung des Latex in der Gummiindustrie bzw. in anderen Industrien bis zur künstlichen Kautschukherstellung viel Neues bringt, ist eine wertvolle Bereicherung der Kautschukfachliteratur. — Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das vorliegende Werk eine wertvolle Neuerscheinung der Gummiliteratur ist, dessen Beschaffung jedem setzenden oder werdenden Fachmann, wer über Neuheiten der Industrie auf dem laufenden sein will, nicht dringend genug empfohlen werden kann. *(Gummi-Zeitung)*

Das Wasserdichtmachen von Textilien

Von **Herbert Pearson.** Aus dem Englischen übersetzt von Prof. Dr. Paul Krais, Direktor des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie in Dresden. Mit einem Originalbeitrag über: **Die Herstellung wasserdichter Stoffe mit Hilfe von Kautschuk.** Von Dr. **F. Kirchhof,** Harburg (Elbe). *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 18.)* VIII, 74 S., mit 20 Abb. (1928). RM 5.40, geb. RM 6.50.

Kunstseide

Von Dr. **O. Faust,** 4.—5., erweiterte und umgearbeitete Auflage. VIII, 289 S., mit 96 Abb. und 11 Tab. (1931). RM 12.—, geb. RM 13.50.

Gerbereichemie (Chromgerbung)

Von Prof. Dr. **Edmund Stiasny,** Darmstadt. XII, 586 S., mit 115 Abb., davon mehrere farbig, 2 Tafeln und 194 Tab. (1931). RM 40.—, geb. RM 42.—.

Man durfte diesem Lehrbuch, in dem der Verfasser seine Erfahrungen und Ergebnisse im Rahmen einer allgemeinen Darstellung niederlegt, mit hochgespannten Erwartungen entgegensehen. Sie sind, wenn möglich, noch übertroffen. Von hoher Warte und in glänzendem Stil geschrieben, gibt dieses neueste Ereignis der rasch anwachsenden gerbereichemischen Buchliteratur Rechenschaft von dem Niveau der heutigen Gerbereichemie und ihrer eminenten Bedeutung für die Technik. Wenn man Stiasnys Buch zur Hand nimmt, empfindet man ein Gefühl reiner Freude, welches Niveau die moderne Gerbereichemie erreicht hat. In allen Teilgebieten sind fruchtbare Ergebnisse erzielt und vielerlei Ansätze zu weiteren Fortschritten zu erkennen. Jeder, der sich über Fragen der Rohhaut, der Wasserwerkstatt orientieren will, sei er Anfänger oder Fortgeschrittener, Wissenschaftler oder Praktiker, wird Stiasnys Buch mit bestem Erfolg zu Rate ziehen. Dem Wissenschaftler, der noch tiefer in die einzelnen Fragen eindringen und einen eigenen Standpunkt gewinnen will, bietet es einen Reiz besonderer Art. *(Collegium)*

Gerbereichemisches Taschenbuch

Herausgegeben von der **Vereinigung akademischer Gerbereichemiker Darmstadt (VAGDA).** 4., vermehrte und verbesserte Auflage (1938). XII, 334 S., mit 65 Abb. und zahlreichen Tabellen. Geb. RM 10.—.

. . . Zu begrüßen ist wie bei den früheren Auflagen insbesondere die sorgfältige, umfassende und doch kritische Auswahl der aufgenommenen Methoden, ebenso wie fur den Gerbereichemiker die Zusammenstellung der internationalen Analysenmethoden unter Berücksichtigung der neuesten Abänderungen besonders erfreulich ist.

So wird auch die neue 4. Auflage des Gerbereichemischen Taschenbuches in ihrer bekannt guten Ausstattung für jeden auf dem Gebiete der Gerbereichemie analytisch Tätigen ein unentbehrliches Rüstzeug sein. *(Angew. Chemie)*

Nachweis u. Bestimmung v. Lösungsmitteldämpfen

Von Dr.-Ing. **L. Piatti,** Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 40.)* VIII, 88 S., mit 22 Abb. (1937). RM 6.50, geb. RM 7.50.

Dem von Piatti als Ratgeber für den Betrieb geschriebenen Buch ist ein großer Leserkreis zu wünschen, nicht nur weil der Einzelbetrieb aus seiner Nutzanwendung Vorteile ziehen kann, sondern weil ein rationelles Arbeiten mit Lösungsmitteln auch von großer Bedeutung für die Gesamtwirtschaft ist. *(Die chemische Fabrik)*

Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten

Von Prof. Dr. **A. Merz,** Direktor des Instituts für Metallkunde an der Bergakademie Clausthal. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 44.)* VIII, 49 S., mit 6 Bildtafeln und 33 z. T. farbigen Abb. und 1 Tafel (1938). RM 5.—, geb. RM 6.—

VERLAG von THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN und LEIPZIG

B. G. TEUBNER, DRESDEN

eröffnen sich auch von diesem Standpunkt aus neue Ausblicke auf die Potentialbildung der Glaselektrode.

Analog der Glasmembranen müssen sich Membranen aus dem Natriumsalz der Polyakrylsäuren verhalten. Staudinger[18]) fand, daß diese Salze sehr gut ionisiert aber auch äußerst sauerstoffempfindlich sind.

Damit sind wir wieder zu dem von Meyer und Sievers fixierten Ausgangspunkt der Betrachtungen zurückgekehrt und wir wollen nun den von ihnen eingeschlagenen Weg zur Berechnung des Dialysepotentials bei vorliegender Grenzflächen- und Volumenpermeabilität kurz skizzieren.

Für die Ableitung der mathematischen Formulierungen gehen sie von folgenden Voraussetzungen aus:

Der Dissoziationsgrad des 1×1-wertigen Elektrolyten ist $\alpha = 1$. Die Aktivität der Ionen ist innerhalb und außerhalb der Membran dieselbe. Die beweglichen Ionen sind innerhalb und außerhalb der Membran dieselben. Für die Gleichgewichtsverteilung gilt nach Donnan die grundlegende Beziehung:

$$y(y+A) = c^2 \quad \text{oder} \quad y = \sqrt{c^2 + \frac{A^2}{4}} - \frac{A}{2}; \tag{12}$$

c = Gleichgewichtskonzentration des Elektrolyten außerhalb der Membran in g Äquiv./Lit.; y = Gleichgewichtskonzentration des eingedrungenen Elektrolyten in g Äquiv./Lit. imbibierter Flüssigkeit; A = Konzentration der ortsfesten Ionen in g Äquiv./Lit. imbibierter Flüssigkeit.

[Die Verfasser bezeichnen die Konzentration der ortsfesten Ionen in g Äquiv./Lit. imbibierter Flüssigkeit (A) als die „Selektivitätskonstante", da sie die selektiven Eigenschaften der Membran bestimmt. Man muß jedoch stets beachten, daß sich ihr Zahlenwert mit dem Wassergehalt der Membran ändert: er vergrößert sich mit abnehmendem Wassergehalt. Nach Oxydation einer Zellulosemembran mit Na-Hypobromit ergibt sich aus den später erwähnten Potentialmessungen: $A = 0{,}028$ n. Für eine Azetylzellulosemembran mit 40 Proz. Poly-Glyzerin-Phthalsäure ergibt sich $A = 0{,}19$ n. Der Wassergehalt der benutzten Membranen wird in vielen Fällen von Meyer und Mitarbeitern nicht angegeben.]

Die Überführungszahlen der beweglichen Ionen innerhalb der Membran sind definiert durch die Gleichungen:

$$v_k = \frac{u(y+A)}{u(y+A)+v\cdot y} \text{ und } v_A = \frac{v\cdot y}{u(y+A)+v\cdot y}. \tag{13}$$

Kombinieren wir diese Ausdrücke mit der Gleichung (12), so resultiert für den Quotienten der Überführungszahlen in einer Membran:

$$\frac{v_k}{v_A} = \frac{u(\sqrt{4c^2+A^2}+A)}{v(\sqrt{4c^2+A^2}-A)}. \tag{14}$$

(Erfahren die Ionen in einem groben Kapillarsystem keine räumliche Behinderung, so ist ihre Beweglichkeit innerhalb der Membran ebenso groß wie ihre freie Beweglichkeit: $u = U$ und $v = V$).

Die Nernst'sche Theorie des Diffusionspotentials liefert die Differentialgleichung:

$$\frac{dE}{dc} = \frac{RT}{F}\,\frac{v_K - v_A}{v_K + v_A}\cdot\frac{1}{c}.$$

Nach Substitution der vorhergehenden Gleichungen in obige ergibt die Integration zwischen den Grenzen $c = c_e$ und $c = c_a$:

$$E_\delta = \frac{RT}{F\,0{,}4343}\left[z\log\frac{x_e+Az}{x_a+Az} + \frac{1}{2}\log\frac{(x_a+A)(x_e-A)}{(x_a-A)(x_e+A)}\right] \tag{15}$$

Henderson Donnan

Hierin bezeichnet:

$$z = \frac{u-v}{u+v} \qquad x = \sqrt{4c^2+A^2}.$$

Meyer und Sievers weisen nach, daß sich in dem ersten Summanden des Klammerausdruckes das Henderson'sche Diffusionspotential und in dem zweiten Summanden die Differenz zweier Donnan-Potentiale verbirgt:

Nach Henderson gilt:

$$E_{Hend.} = \frac{RT}{F\,0{,}4343}\,\frac{(uc-vc)_a-(uc-vc)_e}{(ucw+vc\overline{w})_a-(ucw+vc\overline{w})_e}\log\frac{(ucw+vc\overline{w})_e}{(ucw+vc\overline{w})_a} \tag{16}$$

c = Konzentrationen; w = Wertigkeit des Kations; $\overline{w}$ = Wertigkeit des Anions.

Berücksichtigt man, daß für den hier zu behandelnden Fall $w = \overline{w} = 1$ ist und setzt man für

$$\begin{aligned}(uc)_a &= u(A+y)_a\\ (vc)_a &= v\,y_a\\ (uc)_e &= u(A+y)_e\\ (vc)_e &= v\,y_e,\end{aligned}$$

so geht die Henderson'sche Gleichung in den ersten Summanden der obigen Gleichung über.

[18]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932), 355.

Bezeichnet man die beiden Donnan-Potentiale an den Membranoberflächen mit E_e und E_a, so gilt:

$$E_e = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{(A+y)_e}{c_e} \quad \text{und}$$

$$E_a = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{(A+y)_a}{c_a}.$$

Als Differenz dieser beiden Einzelpotentiale resultiert:

$$E_{Don.} = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e \sqrt{4c_e^2 + A^2} + A}{c_a \sqrt{4c_e^2 + A^2} + A}. \quad (17)$$

Man kann leicht nachrechnen, daß dieser Ausdruck mit dem zweiten Summanden der Gl. (16) identisch ist.

(In dieser Weise wurde schon von T. Teorell[19]) — unabhängig von K. H. Meyer und J. F. Sievers — die Gleichung für das gesamte Dialysepotential (15) aus dem Donnan-Potential und dem Henderson-Potential zusammengestellt und die Konzentrationsabhängigkeit des Dialysepotentials theoretisch richtig vorausgesagt. Die Formulierungen von K. H. Meyer und Sievers sind jedoch in ihrem Aufbau und ihren Folgerungen von allgemeiner Bedeutung.)

Kehren wir nun zur Diskussion der Gl. (15) zurück, so liefert sie für eine völlig indifferente Membransubstanz, für die $A = 0$, sofort den Ausdruck für das Nernst'sche Diffusionspotential:

$$E_D = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_e}{c_a};$$

$$= \frac{RT}{F\,0{,}4343} (1-2\nu_A) \cdot \log \frac{c_e}{c_a}.$$

Die Beweglichkeiten u und v sind dann unabhängig von der Konzentration, wie sich aus den Gleichungen leicht entnehmen läßt. Eine einzige Bestimmung von E_D erlaubt dann die Berechnung des Quotienten

$$\frac{\nu_A}{1-\nu_A} = \frac{v}{u} \text{ bzw. } \frac{\nu_K}{1-\nu_K} = \frac{u}{v}.$$

Besitzt die Konzentration der ortsfesten Ionen aber einen endlichen Wert, dann sind die Überführungszahlen ν_A und ν_K konzentrationsabhängig und Gl. (15) ist nicht weiter zu vereinfachen.

Um die zwei Unbekannten A und z zu berechnen, müssen mindestens zwei E_δ-Messungen ausgeführt werden. Leider lassen sich aber die beiden Unbekannten nicht voneinander trennen, so daß für numerische Auswertung folgender Weg einzuschlagen ist:

[19]) Torsten Teorell, An attempt to formulate a quantitative theory of membrane permeability, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32**, 282 (1935).

Die Gleichung (15) wird zunächst umgeformt in

$$E_\delta = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \left[z \log \frac{x_e/A+z}{x_a/A+z} + \frac{1}{2} \log \frac{(x_a/A+1)(x_e/A-1)}{(x_a/A-1)(x_e/A+1)} \right] \quad (18)$$

daraus folgt, das E_δ von z, x_a/A und x_e/A (d. h. c_a/A und c_e/A) abhängt. Wählt man für die Konzentrationen ein konstantes Verhältnis, z. B. $c_a : c_e = 1:2$, so enthält die Gleichung nur noch zwei Parameter: z und c_a/A.

Für z lassen sich nun verschiedene mögliche Zahlenwerte einsetzen, z. B.: $z = -0{,}75, -0{,}50, 0{,}00, +0{,}50$ usw., wobei zu beachten ist, daß z nur zwischen den Grenzen $-1 < z < +1$ variieren kann. Jeder z-Wert läßt sich nun zur Berechnung einer Kurve verwenden, die E_δ als Funktion von A/c_a darstellt. In der Fig. 9 ist E_δ in Abhängigkeit vom $\log A/c_a$ für verschiedene z-Werte (oder $u/v = (1+z)/(1-z)$-Werte) graphisch dargestellt. Die Spannung ist in mV angegeben und der Ausdruck RT/F für $T = 290°$ berechnet. ($R = 8{,}233$ Volt Coulomb, $F = 96540$, $RT/F = 25 \cdot 10^{-3}$ Volt.)

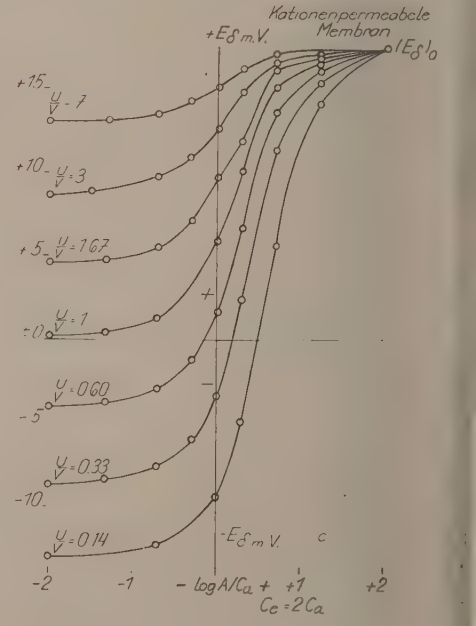


Fig. 9

Die Kurven geben nun einen ausgezeichneten Überblick über die Änderung des Potentials mit wachsender Konzentration des 1×1-wertigen Elektrolyten. Man sieht, wie mit wachsender Konzentration, d. h. abnehmenden Wertes des

$\log A/c_a$, die Potentiale für jeden Wert des Quotienten u/v einen charakteristischen Grenzwert, nämlich dem freien Diffusionspotential E_D, zustreben, während sie mit abnehmender Konzentration in einem gemeinsamen Potentialwert: dem unipolaren Dialysepotential $(E_\delta)_0$ zusammenlaufen. Bei sehr kleinen Konzentrationen wird also die Beweglichkeit aller Anionen innerhalb der kationpermeablen Membran $= 0$, und wir erhalten das schon von Wi. Ostwald vermutete Resultat:

$$(E_\delta)_0 = \frac{RT}{F\,0{,}4343} \log \frac{c_e}{c_a}$$

oder für unseren Fall:

$$(E_\delta)_0 = 0{,}058 \log \frac{2}{1} = 17{,}4 \text{ mV}.$$

Für verschiedene bekannte c_a-Werte einer Kette, deren c_e-Werte immer doppelt so groß sind, werden nun die E_δ-Werte experimentell gemessen. Dann trägt man in demselben Maßstab wie in der obigen Figur E_δ als Funktion von $\log 1/c_a$ auf und sucht — eventuell unter Extrapolation — diejenige theoretische Kurve auf, die durch Parallelverschiebung zur Abszisse mit der experimentellen zur Deckung gebracht werden kann. Die Ablesung dieser Verschiebung auf der Abszisse liefert den $\log A$ und damit den Zahlenwert für die Konzentration der ortsfesten Ionen. Der z-Wert, der die Berechnung von u/v ohne weiteres ermöglicht, ergibt sich in erster Näherung aus der Form der erhaltenen Kurve durch Vergleich mit den theoretischen Kurven. Natürlich läßt er sich auch berechnen, wenn man den gefundenen A-Wert und ein Paar korrespondierende Werte von E_δ und c_a in die Gl. (15) einsetzt.

Hinsichtlich des Einflusses der Membrannatur auf das Dialysepotential und die Permeabilität der Membranen führt die Theorie zu folgenden Aussagen:

a) Amphotere und polare Membranen ohne Siebeffekt.

Amphotere Membransubstanzen, die — wie Albuminketten — $—NH_2$ und $—COOH$ als ortsfeste Seitengruppen enthalten, können, je nach der Lage des herrschenden p_H-Wertes zu ihrem isoelektrischen Punkt (ieP), entweder überwiegend als kation- oder überwiegend als anionpermeable Membranen wirken: in saurer Lösung ($p_H < ieP$), wo die Dissoziation der COOH-Gruppe zurückgedrängt und die $—NH_3^+$-Bildung gefördert wird, bildet die positiv aufgeladene Membransubstanz ein überwiegend anionpermeables Kapillarsystem, und in alkalischer Lösung ($p_H > ieP$) führt die Dissoziation der COOH-Gruppe zu einer negativ aufgeladenen Membransubstanz mit einem überwiegend kationpermeablen Kapillarsystem. Die Permeabilität variiert also mit dem p_H der Lösung indem sie entweder zugunsten der Kationen oder zugunsten der Anionen oder — bei $p_H = ieP$ — zugunsten keiner Ionenart in Erscheinung tritt. Wie schon früher erwähnt, wurde dieses Verhalten an Gelatinemembranen von Michaelis experimentell bewiesen.

Handelt es sich nicht um eine amphotere, sondern um eine rein polare Membransubstanz, durch deren Kapillarsystem amphotere Teilchen hindurchwandern, so wird hier die Selektivität der Membran auch von dem p_H der Lösung abhängen, weil jetzt die Dissoziation des gelösten Stoffes mit dem p_H der Lösung variiert: Eine negativ geladene Membransubstanz besitzt ein kation-permeables Kapillarsystem, das nur für die Kationenform des amphoteren Stoffes permeabel ist und nicht für die Anionenform. Für eine positiv aufgeladene Membransubstanz ergeben sich ohne weiteres die umgekehrten Verhältnisse.

b) Neutrale Membranen mit Siebeffekt.

Werden die Hohlräume in einer neutralen Membran ($A = 0$) so eng, daß die hindurchwandernden Ionen räumlich behindert werden, so wird der auf ungleiche Ionenvolumina zurückzuführende Beweglichkeitsunterschied der freien Ionen durch diese Siebwirkung der Membran noch übertrieben. Besonders wird die Beweglichkeit der H^+-Ionen im Vergleich zu allen anderen Ionen als abnorm groß erscheinen. In derartigen Membranen ist das Verhältnis der Überführungszahlen nur bestimmt durch das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten innerhalb des Kapillarsystems. Es ist unabhängig von der Konzentration.

$$\frac{v_K}{v_A} = \frac{u}{v}.$$

c) Polare Membranen mit Siebeffekt.

Werden die Hohlräume einer polaren Membran so eng, daß die hindurchwandernden Ionen räumlich behindert werden, so überlagert sich dem Grenzflächeneffekt der polaren Membransubstanz der Siebeffekt ihres Kapillarsystems. Bei kleinen Salzkonzentrationen herrscht der Grenzflächeneffekt vor, der aber mit wachsender Salzkonzentration gegen den Siebeffekt zurücktreten muß. Permeiert ein Salz mit kleinem Kation und großem Anion durch eine kationpermeable Membran, so vergrößert der Siebeffekt die Selektivität der Membran, ist aber das Anion kleiner als das Kation, so wirkt der Siebeffekt der Selektivität entgegen. Im ersten Fall wächst der Unterschied der Überführungszahlen innerhalb der Membran mit der Verdünnung, im zweiten Fall vermindert er sich, so daß das Dialysepotential bei steigender Konzentration sein Vorzeichen ändern kann und die Membran anion-permeabel wird.

Üben die Moleküle der Membransubstanz auf die permeiernden Ionen eine gewisse Anziehungskraft aus (Molkohäsion, van der Waals'sche Kräfte), so dokumentiert sich dies durch eine größere Löslichkeit des Salzes in der Membransubstanz.

Die Verfasser können auf Grund besonderer Rechnungen zeigen, daß durch gesteigerte Löslichkeit — wie zu erwarten ist — die Selektivität der Membran vermindert wird.

Von besonderem Interesse ist für uns im Hinblick auf die später zu behandelnden Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen die scheinbare Permeation der H-Ionen durch eine anionpermeable Membran und die scheinbare Permeation der OH'-Ionen durch eine kationpermeable Membran:

Wenn eine 100proz. anionenpermeable Membran zwei verschieden konzentrierte HCl-Lösungen trennt, so kann eine Konzentrationserhöhung der verdünnteren und eine entsprechende Konzentrationsverminderung der konzentrierteren Lösung nur dann stattfinden, wenn sich die Cl-Ionen mit den OH-Ionen der Lösung austauschen. Dadurch steigt indirekt die Azidität der verdünnteren und die der konzentrierteren

fällt. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Permeation einer Lauge durch eine kationpermeable Membran. Hier verändert sich die Alkalität der Lösung durch einen Austausch der Kationen mit den H-Ionen der Lösung. Dem Anschein nach permeiert jedoch in beiden Fällen das Säure- bzw. das Laugenmolekül.

Jakobs und Parpart (Biol. Bull. Marine Biol. Lab. **62**, 63, 1932) erklären so die scheinbare Permeabilität der H-Ionen durch die anionenpermeable Membran der roten Blutkörperchen.

3. Einige Meßergebnisse.

a) Die von Meyer und Sievers verwendete Apparatur.

Die Apparatur zur Messung der Dialyse-Potentiale ergibt sich ohne weitere Beschreibung aus der Fig. 10. Die endgültigen Potentialwerte

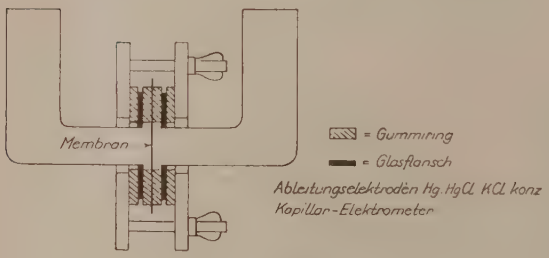


Fig. 10

wurden im allgemeinen nach einer Einstellzeit von 30 Minuten abgelesen. (Die Verfasser erwähnen nicht, ob die Lösungen durchrührt wurden. Da es sich in den meisten Fällen um sehr dichte Membranen handelt, so kann man bei fehlender Rührung die gemessenen $\overleftarrow{E}$-Werte mit den E_δ-Werten identifizieren.) Zuerst wurden die Potentiale zwischen den 0,01 n und 0,02 n Lösungen gemessen und dann diejenigen der konzentrierteren Lösungen. Schließlich wurden alle Messungen in rückläufiger Reihenfolge aus Kontrollgründen wiederholt, wobei die Membranseite, die vorher mit der verdünnteren Lösung in Berührung stand, jetzt mit der konzentrierteren bespült wird.

b) Die Selektivitätskonstante (A) verschiedener Membranen.

Die Selektivitätskonstante A bezeichnet die Konzentration der ortsfesten Ionen in g Äquiv. pro Liter imbibierter Flüssigkeit.

α) Neutrale Membranen. Cellophan (Firma „La Cellophan") liefert für die untersuchten Ketten Dialysepotentiale, die sich nur wenig von den Diffusionspotentialen unterscheiden. Die geringen positiven E_δ-Werte weisen auf eine schwache Kationenselektivität hin, die auf die Anwesenheit weniger —COOH-Gruppen schließen lassen.

β) Sauere Membranen. Durch Oxydation mit NaBrO lassen sich die —CH_2OH-Gruppen der Zellulose in —COOH-Gruppen überführen (dreistündige Behandlung mit 1 n NaBrO). Der sauere Charakter der Zellulose wird dadurch etwas verstärkt und das Dialysepotential wird größer.

Durch Anfärbung der Zellulose mit Chloranthin-Lichtbraun — einem Farbstoff, der reich an Sulfogruppen ist — wird die Membran kationenpermeabel. Aus dem Gang des Dialysepotentials mit dem Absolutwert der KCl-Konzentration errechnet sich für die Selektivitätskonstante der gefärbten Zellulosemembran der Wert:

$$A = 0{,}030\,\mathrm{n} \quad (u/v = 1{,}0).$$

Entsprechende Messungen mit HCl- und LiCl-Lösungen führen zu dem übereinstimmenden Wert:

$$A = 0{,}028\,\mathrm{n} \quad \left(\frac{u_H}{v_{Cl}} = 7 \cdot \frac{u_{Li}}{v_{Cl}} = 0{,}5\right).$$

(Meyer und Sievers geben für den Wassergehalt ihrer Membranen keinen Zahlenwert an. Setzt man für wassersattes Cellophan den von Manegold und Viets gemessenen Wert $W = 0{,}855$ ein, so befinden sich in 1000/0,855 = 1170 ccm wassersatten Cellophans 0,028 g Äquivalente saurer Gruppen. Da 1 ccm wassersatten Cellophans (1—0,855) 1,52 = 0,22 g Zellulose enthält, so verteilen sich die 0,028 g Äquivalente saurer Gruppen auf 258 g Zellulose.)

Polyglyzerin-Phthalsäure-Membranen zeigen qualitativ reine Kationenpermeabilität. Quantitative Messungen scheitern an der dauernden Quellung und schließlichen Zerstörung der Substanz.

Bettet man Polyglyzerin-Phthalsäure bzw. Poly-Akrylsäure in Azetylzellulosemembranen ein, so führen die Potentialmessungen zu folgenden Selektivitätskonstanten:

Azetylzellulose mit
40 Proz. Polyglyzerin-Phthalsäure: $A = 0{,}19$ n,
10 Proz. Poly-Akrylsäure: $= 0{,}17$ n.

$$\left(\frac{u}{v} = 1{,}0\right).$$

(Die verwendeten Azetylzellulosemembranen wurden aus 5proz. Cellit L. 1000. IG., Lösungen in Azeton oder Eisessig hergestellt. Das Kondensationsprodukt wurde aus einer Mischung äquimolekularer Mengen von Glyzerin und Phthalsäureanhydrid gewonnen, indem die Mischung unter häufigem Rühren solange auf 150—170° erhitzt wurde, bis das Kondensat noch in Azeton löslich blieb. Diese Produkte sind zwar noch durch Wasser bei längerer Einwirkung zersetzbar, aber das mußte wegen der erforderlichen Löslichkeit in Azeton in Kauf genommen werden. Die Polyakrylsäure war ein IG.-Produkt.)

γ) Amphotere und basische Membranen. Kondensationsprodukt aus Triäthanolamin und Phthalsäureanhydrid. Das Produkt wurde aus einer äquimolekularen Mischung von Glyzerin und Triäthanolamin mit der entsprechenden Menge Phthalsäureanhydrid durch zehnstündiges Erhitzen auf 130—150° bei einem Vakuum von 15 mm hergestellt.

Im sauren oder neutralen Milieu erweist sich die Membran anionenpermeabel, in KOH-Lösungen als kationenpermeabel. Dieses amphotere Verhalten

(analog den Albuminen) erklären die Verfasser durch den Gehalt an freien —COOH-Gruppen und durch die relativ kleine Dissoziationskonstante der tertiären Aminogruppe, deren Dissoziation in alkalischer Lösung verschwindend klein wird.

Eine Azetylzellulosemembran mit 15 Proz. des Kondensationsproduktes zeigt eine Selektivitätskonstante von

A = ca. 0,04 n. (Aus KCl-Ketten berechnet.)

Durch Behandlung der Membran mit Methyljodid wird die tertiäre Aminogruppe in eine quaternäre Ammoniumgruppe überführt. (Man verdrängt zunächst das imbibierte Wasser durch Alkohol und taucht die Membran dann während 24 Stunden in Methyljodid. Auswaschen mit Alkohol bis zum Verschwinden der gelben Farbe und Wässern.)

Diese Membran wirkt stark basisch und verliert diesen Charakter auch nicht in alkalischen Lösungen.

Für die Kette 0,01 n KOH/0,02 n KOH liefert die nicht methylierte Membran ein Dialysepotential von + 17 mV und die methylierte Membran ein Dialysepotential von — 17 mV.

Die methylierte Membran zeigt deutlich die von Donnan (Z. Elektrochem. **17**, 572, 1911) vorausgesagte hydrolysierende Wirkung anionenpermeabler Membranen, wenn man eine Salzlösung und reines Wasser durch eine derartige Membran trennt.

Bei Verwendung einer c-molekularen NaCl-Lösung errechnen sich für das Donnan-Gleichgewicht folgende p_H-Werte des Wassers:

c = 0,01 mol.	p_H	= 5,3
= 0,1 „		= 5,0
= 1,0 „		= 4,7

Aus dem Farbumschlag von Bromthymol-Blau (nach einigen Stunden) bestimmen die Verfasser

für die 0,1 n NaCl den Wert p_H = 8,0 und
für das Wasser den Wert = 5,6.

δ) Trockne Kollodiummembranen. Aus den experimentellen Daten, die Michaelis für verschiedene KCl-Ketten angibt, berechnen die Verfasser für die kationenpermeable Membran eine Selektivitätskonstante von

$$A = \text{ca. } 0{,}20 \left(\frac{u}{v} = 1\right).$$

(Bei einem Wassergehalt von $W = 0{,}13$ befindet sich also 0,20 g Äquivalent der ortsfesten Anionen in 1000/0,13 = 7700 ccm der Kollodiummembran. Bezogen auf das Membranvolumen beträgt die Selektivitätskonstante $A = 0{,}2$, 0,13 = 0,026 n.)

Es kann sich bei den ortsfesten Anionen um Karboxylgruppen handeln oder auch um Sulfogruppen, die von der Nitriersäure herrühren.

ε) Azetylzellulosemembranen. In den grobporigen Membranen ist der Wassergehalt so beträchtlich, daß die Wirksamkeit der ortsfesten Anionen (—COOH oder —SO_3H) bei der Dialyse nicht zum Ausdruck kommt (d. h. die Volumpermeabilität überwiegt die Grenzflächenpermeabilität). Die Selektivitätskonstante ist viel kleiner als 0,01.

Mit wachsender Austrocknung der Membranen verengen sich jedoch die Kapillaren, der Wassergehalt der Membran fällt und die Konzentration der ortsfesten Ionen steigt. In demselben Sinne erhöht sich dann auch die Selektivitätskonstante.

Derartige Membranen sind bei geringen KCl-Konzentrationen z. B. 0,01 n/0,02 n und 0,02 n/0,04 n kationenpermeabel und bei höheren Konzentrationen anionenpermeabel.

Diese Umkehr der Permeabilität ist gemäß Fig. 9 stets dann zu erwarten, wenn der Quotient der Ionenbeweglichkeiten u/v kleiner als 1 wird, d. h. wenn die Anionen in den Kapillaren der kationenpermeablen Membran eine größere Beweglichkeit besitzen als die Kationen.

Die Selektivitätskonstante dieser Membranen schätzen die Verfasser auf

$$A = \text{ca. } 0{,}05 \text{ n } (u/v = 0{,}5).$$

c) Die Anfärbbarkeit der Membranen.

Man kann auf Grund experimenteller Untersuchungen und vergleichender Betrachtungen als gesichert annehmen, daß Membranen, die sich mittels basischer Farbstoffe (Methylenblau, Chrysoidin) färben, kationenpermeabel sind, während die Färbbarkeit mit sauren Farbstoffen (Eosin) auf eine selektive Permeabilität für Anionen hinweist und umgekehrt.

Die Membranen, die durch beide Farbstoffarten gefärbt werden, sind amphoter. Ihre Permeabilität hängt vom p_H der Umgebung ab.

d) Physiologische Membranen.

Die Apfelschale ist kationenpermeabel und mit Methylenblau anfärbbar, aber nicht mit Eosin. Sie muß ortsfeste Anionen enthalten.

Die Membran der Blutkörperchen ist im allgemeinen anionenpermeabel, in alkalischer Umgebung wird sie kationenpermeabel.

Die Fibrillenmembran ist bei ruhendem Muskel undurchlässig, beim arbeitenden Muskel aber durchlässig für K-Ionen. Die Verfasser schließen daraus, daß sich das p_H der die Membran umgebenden Flüssigkeit vergrößert hat. Das stimmt mit den Beobachtungen von Margaria und v. Muralt (Naturwiss. **22**, 634, 1934) überein, die mittels Indikatoren feststellten, daß gewisse Teile des Muskels nach einer Kontraktion alkalische Reaktion zeigen.

Die Bildung der Magensäure bringen die Verfasser in Zusammenhang mit gewissen Zellen der Magendrüsen, die mit Eosin anfärbbar sind und deshalb Elemente anhalten müssen, die einen anionenpermeabelen Charakter besitzen. Derartige Bezirke können dann HCl aus NaCl produzieren, wie es im Abschnitt bγ) erläutert wurde.

4. Ausblick.

Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen deutlich die außerordentlich große Bedeutung

des Dialysepotentials zur Erforschung der Eigenschaften der Membransubstanz, zur Erkenntnis ihrer Hohlraumstruktur und der sich in dem Hohlraumsystem abspielenden Vorgänge. Es ist jedoch zu beachten, daß diese Dialysepotentiale besonders zur Kennzeichnung sehr dichter Kapillarsysteme von großer Wichtigkeit sind, weil man hier die zur Kennzeichnung grober Kapillarsysteme üblichen Methoden (z. B. die Wasser- und Gasdurchlässigkeit, den kapillaren Gegendruck, die Permeabilität und den Wassergehalt pro ccm) nur sehr schwierig anwenden kann.

Es ist deshalb ein großer Fortschritt, daß die relativ leicht meßbaren Dialysepotentiale dank der umfassenden quantitativen Theorie von Meyer-Siervers-Teorell zur Erforschung der Kapillarsysteme rechnerisch ausgewertet werden können.

Wenn in dieser Theorie auch nur solche Membranen in Betracht gezogen werden, deren Gerüstsubstanz konstitutiv gebundene polare und apolare Gruppen trägt, so darf man nicht daraus schließen, daß die Adsorption von Ionen seitens der Membransubstanz bei der Entstehung von Dialysepotentialen überhaupt keine Rolle mehr spielt. Im Gegenteil, die Ionenadsorption wird in manchen Fällen eine größere Bedeutung haben als die Gegenwart konstitutiv gebundener polarer Gruppen. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Erscheinungen besteht darin, daß bei der Ionenadsorption die ortsfesten Ionen schwächer an die Membransubstanz gebunden sind als beim konstitutiven Einbau der Ionen in die Membransubstanz, und daß im ersteren Fall die Zahl der gebundenen Ionen konzentrationsabhängig ist und im letzteren Fall nicht.

Die bisherigen Ergebnisse müssen zweifellos noch durch eine erhebliche Feinarbeit untermauert und ergänzt werden, wobei wir besonders die große Bedeutung einer genauen Messung des Wassergehaltes der sehr wasserarmen Hohlraumsysteme unterstreichen möchten.

Von hier aus scheinen sich dann auch ganz neue oder zum mindesten modifizierte Vorstellungen über den Mechanismus der Sperrwirkung, des elektrischen Durchschlags von Isolatoren, der Korrosion und der Schutzwirkung von Anstrichen zu ergeben, wenn man von der schon klar hervortretenden Bedeutung der bislang gewonnenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse zur Erforschung der Wirkungsweise tierischer und pflanzlicher Membranen ganz absieht.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit bringt eine Sammlung der wichtigsten experimentellen und theoretischen Grundlagen des Dialysepotentials.

Sie bezweckt nicht nur eine Sammlung der in verschiedenen — oft nicht leicht zugänglichen — Zeitschriften veröffentlichten Untersuchungsergebnisse, sondern sie dient besonders dem Zweck eine Grundlage zu schaffen, von der aus sich das technisch wichtige Problem der Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen systematisch bearbeiten läßt. Darüber hinaus scheint diese Arbeit auch für verschiedene andere Probleme eine brauchbare Ausgangsstellung abgeben zu können, z. B. für die Theorie der Sperrschichten, der Durchschlagsfestigkeit von Isolatoren, der Korrosion und des Schutzanstrichs.

Im ersten Teil werden die experimentellen Grundlagen des Dialysepotentials behandelt, wobei zunächst die ganz moderne Deutung des Dialysepotentials von Wi. Ostwald hervorgehoben wird, der schon vor 50 Jahren die „elektrischen Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände" auf selektive Ionenpermeabilität zurückführte.

Von Michaelis und Mitarbeitern wurden die ersten systematischen Untersuchungen über die Abhängigkeit des Dialysepotentials von der Membrannatur,

von der Elektrolytnatur und

von dem Absolutwert der Elektrolytkonzentration durchgeführt.

Einen wichtigen Fortschritt bringen die Untersuchungen von Frl. Unmack über „Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen". Sie knüpfen an das von L. Brauner beschriebene „geoelektrische Phänomen" an und geben eine kritische Behandlung des Dialysepotentials bzw. des durch ein Diffusionspotential überlagerten Dialysepotentials (Diffusions-Dialyse-Potential) mit ihren Fehlermöglichkeiten.

Der zweite Teil befaßt sich mit den theoretischen Ergebnissen. Nach einer Besprechung der älteren Theorien leiten die Vorstellungen Wilbrandt's zu der quantitativen Theorie von Meyer-Sievers-Teorell über.

Bevor auf diese eingegangen wird, werden die grundlegenden Vorstellungen an der unipolaren Leitfähigkeit einer Glasmembran entwickelt und festgelegt, wobei die Struktur des Glases im Sinne von Zachariasen aufgefaßt wird. Diese Struktur verfilzter und vernetzter Tetraederketten wird auch als Modell für die Struktur sehr dichter unipolar permeabeler Membranen ange-

nommen und die Wichtigkeit der Anwesenheit von Wasser für die Permeabilität gewisser Membranen hervorgehoben. Ferner wird an diesem Modell der Begriff der „Grenzflächenpermeabilität" und der „Volumpermeabilität" entwickelt.

Die Darstellung der quantitativen Theorie des Dialysepotentials lehnt sich eng an die Formulierungen von K. H. Meyer und Sievers an.

Auch hinsichtlich der Aussagen der Theorie über den Einfluß der Membrannatur auf das Dialysepotential und über die Permeabilität der Membranen werden die Angaben der Autoren kurz zusammengefaßt. Schließlich werden die von K. H. Meyer und Sievers erhaltenen Meßergebnisse diskutiert, die Selektivitätskonstanten der untersuchten Membranen zahlenmäßig angeführt, die Zusammenhänge zwischen Anfärbbarkeit und selektiver Permeabilität hervorgehoben und auf die selektiven Eigenschaften einiger physiologischer Membranen hingewiesen.

In einem „Ausblick" wird noch einmal die Bedeutung dieser Theorie auch für zunächst noch entfernter liegende Forschungsgebiete hervorgehoben. Es wird dabei betont, daß die Entstehung oder die Veränderung eines Dialysepotentials nicht ausschließlich auf die Anwesenheit konstitutiv gebundener ortsfester Ionen zurückzuführen ist, sondern daß in manchen Fällen auch die Ionenadsorption eine maßgebende Rolle spielt.

Alterung der Oberflächen von Lösungen. IV.

Über die Natur der Potentialschranke, welche die Anreicherung der Moleküle des gelösten Stoffes in der Oberfläche von Lösungen behindert.

Von K. S. Gururaja Doss (Bangalore, S. India).[1])

(Eingegangen am 18. Oktober 1938)

Einleitung.

In den früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium[2]) wurde gezeigt, daß die Lösungen kapillaraktiver Elektrolyte (wie Benzopurpurin 6 B, Brillantgrün, Benzopurpurin 10 B usw.) langsame Anreicherung zeigen. Diese geringe Anreicherungsgeschwindigkeit wurde durch die Annahme einer Potentialschranke erklärt, welche durch den gelösten Stoff überwunden werden muß, ehe eine Adsorption an der Grenzfläche möglich sein sollte. Diese Annahme hat sich auch weiterhin als nützlich erwiesen, und zwar sowohl bei der Deutung des hohen Temperaturkoeffizienten der Anreicherungsgeschwindigkeit, wie auch der geringen Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit. Die Vorteile dieser Hypothese vor den anderen, die von Zeit zu Zeit vorgeschlagen wurden[3]), sind bereits in den früheren Veröffentlichungen diskutiert worden[4]). Die Annahme einer Aktivierung würde auch zum Verständnis der außerordentlich geringen Änderung der Oberflächenspannung beitragen, wie sie von Adam und Schute beobachtet wurde. Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Natur der Potentialschwelle zu erfassen, die die Aktivierung des Vorganges bedingt.

1. Es soll gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit, mit der sich die Molekeln des gelösten Stoffs in Lösungen von Cetyl-Pyridinium-Bromid, Cetyl-Trimethylammoniumbromid und Benzopurpurin 10B in der Oberfläche anreichern, zu klein ist, um allein auf der Basis von Diffusionserscheinungen erklärt zu werden.

Zunächst soll ein Ausdruck abgeleitet werden für die Größenordnung der Halbwertszeit der Anreicherung für einen vereinfachten Fall ohne Potentialschwelle an der Grenzfläche. Δ, die Verschiebung eines Teilchens in der Zeit t, ist gegeben durch die bekannte Einstein'sche Gleichung:

$$\Delta = \left(\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}\right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}},$$

worin R, T, N, η und r die übliche Bedeutung haben. (Hierbei ist zu bemerken, daß die Beweglichkeit der schweren Ionen ein wenig größer ist, als die Formel angibt, was auf den Einfluß der leichter diffundierenden Ionen zurückzuführen ist, an welche sie gebunden sind.) Es wurde nun angenommen, daß die Hälfte aller

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) Doss, Current Sci. **4**, 405 (1935); Proc. Indian Acad. Sci. **4**, 97 (1936); Current Sci. **5**, 645 (1937); Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).

[3]) Donnan und Barker, Proc. Roy. Soc. **85**, 570 (1911); Ghosh und Dutt, J. Indian chem. Soc. **6**, 903 (1929); Ghosh und Nath, J. physic. Chem. **36**, 1916 (1932); Lottermoser, Trans. Faraday Soc. **31**, 200 (1935); Milner, Phil. Mag. (6) **13**, 102 (1907).

[4]) Doss, Proc. Indian Acad. Sci. **4**, 97 (1936); Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).

Teilchen (Ionen oder Moleküle), die in einer Tiefe Δ — von der Oberfläche der Lösung an gerechnet — vorhanden sind, in der Zeit t durch Brown'sche Bewegung zur Oberfläche aufsteigen. Wenn c die Konzentration in Mol pro Kubikzentimeter darstellt und x den Teil der Gesamtoberfläche, der zu einer Zeit t von dem gelösten Stoff bedeckt wird, wenn außerdem r^2 von der Größenordnung des Teilchenquerschnitts ist, erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{cNr^2}{2}\left(\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{3\pi\eta r}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{1}{2}t^{-\frac{1}{2}}(1-x).$$

Durch Integrieren erhalten wir, wenn $x = 0$ bei der Zeit $t = 0$ gesetzt wird,

$$1-x = e^{-\frac{1}{2}cNr^2\left(\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{3\pi\eta r}\right)^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}. \qquad (1)$$

Bei dieser Ableitung ist der Teil der adsorbierten Moleküle, welcher wieder in die Masse der Lösung zurückdiffundiert, vernachlässigt, da in den Fällen, von welchen in der vorliegenden Arbeit die Rede ist, sich die Oberfläche praktisch vollkommen im Gleichgewicht befindet. Aus Gleichung (1) erhalten wir für die Halbwertszeit der Anreicherung

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1\cdot 9}{c^2Nr^3}\cdot\frac{3\pi\eta}{RT} \simeq \frac{7{,}2\cdot 10^{-12}\cdot\varrho}{M\cdot c^2},$$

worin ϱ und M Dichte und Molekulargewicht des jeweils gelösten Stoffs darstellen. Dieser Wert soll in der Folge mit $t_{\frac{1}{2}}$ (theoretisch) bezeichnet werden.

Nunmehr sei die Halbwertszeit der Anreicherung aus den Daten der Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit berechnet, und zwar bei Lösungen, die einen gasförmigen Adsorptionsfilm entstehen lassen. Es ist zu erwarten, daß der gasförmige Film einer Zustandsgleichung des Typs

$$F(A-b) = \beta kT$$

gehorcht, worin A die von einem Molekül besetzte Fläche, b die Summe der Molekülquerschnitte und β eine Konstante darstellt[5]). Wenn man $b = x\,a$ setzt, kann man schreiben

$$x = \frac{Fb}{\beta kT + Fb}.$$

Ist nun b von der Größenordnung $22\cdot 10^{-16}$ und $\beta = 1$, dann ergibt F für $x = \frac{1}{2}$ 19 Dyn pro Zentimeter. Infolgedessen kann man annehmen, daß die Fläche zur Hälfte bedeckt ist, wenn die Oberflächenspannung der Lösung 49 Dyn pro cm bei 50° beträgt. Die Zeit, welche die Oberflächenspannung benötigt, um auf einen Wert von 49 Dyn/cm zu fallen, soll als $t_{\frac{1}{2}}$(beobachtet) bezeichnet werden.

Für eine 0,01proz. Lösung von Cetylpyridiniumbromid beträgt $t_{\frac{1}{2}}$(theor.) etwa 0,4 Sek., während $t_{\frac{1}{2}}$(beob.) 12000 Sek. ergibt. In gleicher Weise erhält man bei einer 0,005proz. Lösung von Cetyltrimethylammoniumbromid $t_{\frac{1}{2}}$(theor.) 1,1 Sek., während der wirklich beobachtete Wert mehr als 500 Sek. beträgt. In diesen Berechnungen ist β gleich 1 angenommen. Die Einsetzung irgendeines plausiblen anderen Wertes beseitigt die Ungleichheit nicht. Aus diesen Beobachtungen geht wohl klar hervor, daß die Anreicherung in Lösung befindlicher Moleküle an den Oberflächen dieser Lösungen zu langsam vor sich geht, als daß man sie ausschließlich auf Grund der Diffusion erklären könnte.

Der Wert für $t_{\frac{1}{2}}$(theor.) einer 0,002molaren Lösung von Benzopurpurin 10B-Lösung sollte 0,003 Sek. betragen. Die Halbwertszeit der Anreicherung, experimentell bestimmt[6]), ergibt sich als größer als tausend Sekunden. Aus diesem Grunde behandeln wir auch diesen Fall als einen mit langsamer Anreicherung.

2. Die diffuse elektrische Doppelschicht als tatsächliches Potentialhindernis für die Anreicherung.

Zunächst soll einmal die Oberfläche der Lösung eines einfachen kapillaraktiven Elektrolyten (z. B. eines Salzes mit einer Paraffinkette) vom ersten Anfang des Anreicherungsprozesses an betrachtet werden. Hier kann nicht von vornherein das Auftreten irgendeines Hindernisses erwartet werden, das den Eintritt des kapillaraktiven Ions in die Oberfläche erschweren könnte, da es sich ja hierbei nur um die Orientierung der hydrophoben Gruppe in den Luftraum über der Lösung handelt. Die erste Menge der so angesammelten Ionen orientiert sich selbst mit den ionisierten Gruppen nach der Seite der Grenzfläche hin, die der Lösung zugewandt ist. So bildet sich eine diffuse elektrische Doppelschicht. Diese wirkt als Potentialschranke für die Annäherung der anderen kapillaraktiven Ionen. Die Größe der Energie, die die Überschreitung der Potentialschwelle erfordert, geht aus folgender Überlegung hervor: Es wird eine Oberfläche

[5]) Glasstone, Recent advances in Physical Chemistry (1933), 349.

[6]) Doss, Kolloid-Z. 84, 138 (1938).

angenommen, die nahezu vollkommen mit kapillaraktiven Ionen besetzt ist. Das Potential ψ_0 der ebenen Fläche der Doppelschicht[7]) ist gegeben durch die Gleichung

$$\psi_0 = -\frac{4\pi\varrho}{DB},$$

worin ϱ die Dichte der elektrischen Ladung, D die Dielektrizitätskonstante und $\frac{1}{B}$ die tatsächliche Dicke der Doppelschicht darstellt. Es ergibt sich

$$\frac{1}{B} = \sqrt{\frac{1000\,D\,kT}{4\pi N\varepsilon^2\Sigma c_i z_i^2}}.$$

Darin ist k die Boltzmann'sche Konstante, T die absolute Temperatur, N die Avogadrosche Zahl, ε die Ladung eines Elektrons und $\Sigma c_i z_i^2$ die doppelte Ionenstärke der Lösung. ϱ kann berechnet werden unter der Annahme, daß die Fläche des Querschnitts der adsorbierten Ionen von der Größenordnung $20 \cdot 10^{-16}$ qcm ist. Infolge des Auftretens dieses Potentials würde die Anreicherungsgeschwindigkeit um den Faktor $e^{-\frac{\varepsilon\psi_0}{kT}}$ verlangsamt. Der Zahlenwert dieses Faktors ergibt sich etwa zu e^{-450}. Auf diese Weise würde, selbst wenn eine bis zu $^1/_{50}$ bedeckte Oberfläche eine Größenordnung des Faktors e^{-9} ergäbe, doch eine ganz beträchtliche Verringerung der Anreicherungsgeschwindigkeit die Folge sein. Die diffuse Doppelschicht würde also eine tatsächliche Potentialschranke für die Anreicherung darstellen. Diese Theorie möge der Deutung der vorhandenen experimentellen Ergebnisse zugrunde gelegt werden.

3. Die langsame Änderung der Oberflächenspannung bei Lösungen von Cetylpyridiniumbromid und Cetyltrimethylammoniumbromid.

Adam und Schute[8]) haben sorgfältige Untersuchungen über die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit an den oben erwähnten Lösungen nach der Methode der ruhenden Blasen durchgeführt, einer Methode, welche unabhängig vom Berührungswinkel ist und jede Störung der Oberfläche während der Messung vermeidet. Aus den Ergebnissen ihrer Arbeit schließen sie: „Die einzige Möglichkeit für langsame Veränderungen in dem adsorbierten Film ist die langsame Zuwanderung weiterer Moleküle aus dem Inneren der Lösung." Es soll nun versucht werden, ihre Ergebnisse auf der Grundlage einer elektrischen Doppelschicht zu deuten, die sich an der Grenzfläche bildet.

Adam und Schute haben gezeigt, daß die in den vorliegenden Fällen gebildeten Adsorptionsfilme sich wie ideale Gase verhalten. Im folgenden soll also die Kinetik der Anreicherung gasförmiger Filme betrachtet werden. Ein Teil x der gesamten Oberfläche sei zur Zeit t mit adsorbierten kapillaraktiven Ionen bedeckt. Infolge der elektrischen Doppelschicht ist das Potential an der Oberfläche $= \psi_0 x$ (worin ψ_0 den Potentialwert bei $x = 1$ darstellt). Infolge dieses Potentials verkleinert sich die Konzentration des kapillaraktiven Ions in dem Gebiet nahe der Oberfläche auf $c\,e^{-\frac{\varepsilon\psi_0 x}{kT}}$, worin c die Konzentration der Hauptmenge fern von der Oberfläche darstellt. In der exakten Formulierung der Geschwindigkeitsgleichung würde die Relaxationszeit der diffusen Doppelschicht bei der Berechnung der Konzentration der kapillaraktiven Ionen in der Nähe der Oberfläche zu berücksichtigen sein. Es ist jedoch klar, daß die Anreicherungsgeschwindigkeit proportional zu einem „$e^{-\frac{\varepsilon\psi_0 x}{kT}}$-Faktor" ist. Aus diesem Grunde sollte die Anreicherung mit extrem hoher Geschwindigkeit einsetzen und sehr rasch sich stark verlangsamen. Das stimmt durchaus mit den von Adam und Schute erhaltenen Ergebnissen überein. Die Oberflächenspannungs-Zeit-Kurven zeigen ohne Ausnahme diese Tatsache sehr deutlich.

4. Die Geschwindigkeit der Anreicherung kapillaraktiver Ionen an der Oberfläche von Benzopurpurin 10B-Lösungen.

Der Adsorptionsfilm, der sich an der Oberfläche von Benzopurpurin 10B-Lösungen entwickelt, ist vom Zwei-Phasen-Typ (Dampf-Phase und Flüssigkeitsphase), wie aus dem Filmdruckdiagramm ersehen werden kann (Fig. 1). Bei der Anreicherung einer Lösung, die einen derartigen Film bildet, findet man in den ersten Stadien nur das Auftreten der gasförmigen Phase. Nachdem eine solche Menge von Gelöstem sich angereichert hat, daß der Filmdruck den zweidimensionalen Dampfdruck überschreitet, setzt die Bildung von Aggregationen ein. Der Widerstand, den eine solche Oberfläche der Anreicherung entgegensetzen würde, würde an den verschiedenen Stellen natürlich sehr verschieden sein. Die „Inseln" würden, da sie eine hohe Ladungsdichte an ihrer Oberfläche haben, Gebiete

[7]) Abramson, Electrokinetic Phenomena, The Chemical Catalogue Co. (1934), 105.

[8]) Adam und Schute, Trans. Faraday Soc. **34**, 758 (1938).

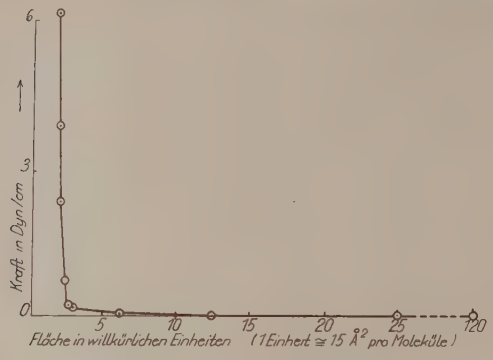
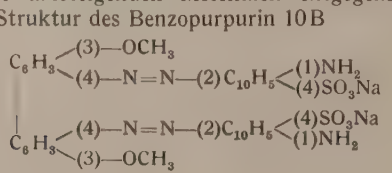


Fig. 1. Filmdruckkurve von Benzopurpurin 10 B.

mit hohem Potential darstellen. Die Möglichkeit, daß ein kapillaraktives Ion in der Lösung durch diese Inseln hindurchdringen könnte, kann vernachlässigt werden. Das elektrische Feld in den unbesetzten Räumen würde erstens von dem zweidimensionalen Dampfdruck der Aggregationen und zweitens von der Besetzung der Umgebung mit solchen Inseln abhängen. Bei einem stark kondensierten Film mit sehr niedrigem zweidimensionalem Dampfdruck (er ist kleiner als 0,2 Dyn/cm für Benzopurpurin 10 B), der Aggregationen von genügender Größe bildet, wird der Einfluß der elektrischen Doppelschicht im freien Raum gering sein. Die exakte Formulierung der Anreicherungsgeschwindigkeit ist hier noch schwieriger als bei einem gasförmigen Film, und zwar wegen des Auftretens von Inseln von unbekannter Größe. Jedoch ließe sich zunächst eine hohe Anreicherungsgeschwindigkeit erwarten, bis die Oberfläche nahezu bedeckt ist. Es liegen aber keine Daten von einfachen kapillaraktiven Elektrolyten vor, die diese Voraussage erfüllen. Benzopurpurin 10 B bildet einen solchen kondensierten Film wie er eben beschrieben wurde, aber es zeigte sich, daß die Anreicherung schon in den Anfangsstadien sehr langsam vor sich geht[9]). Es scheint so, als ob schon die ersten, zur Oberfläche aufsteigenden Molekülgruppen auf ein starkes Potentialhindernis stießen. Dies möge einmal vorläufig durch das Auftreten einer besonderen Art von Potentialschranke erklärt werden, die sich den zur Oberfläche aufsteigenden Molekülen entgegenstellt. Die Struktur des Benzopurpurin 10 B



zeigt, daß das Herausstrecken des hydrophoben Teils des Moleküls aus der Lösung in den freien Raum auch eine Entfernung der schwach hydrophilen Gruppen (wie —OCH_3 und —N=N—) aus dem Wasser zur Folge hat. Dies erfordert sicher Energie und deshalb ist zur Anreicherung Aktivierung nötig. Aus diesem Grunde ist die Anreicherungsgeschwindigkeit von Anfang an gering. Aus dem oben dargelegten Anreicherungsmechanismus geht hervor, daß die Schwingungsfrequenz der —OCH_3—Wasser-Bindung (und nicht die Diffusionsgeschwindigkeit) die Schnelligkeit der Anreicherung bestimmt. Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme müßte deshalb Gültigkeit besitzen. Trotzdem ließ sich experimentell zeigen[10]), daß mit der Zunahme der Anreicherung ein Absinken der Geschwindigkeit in stärkerem Grade auftritt, als die Langmuirsche Isotherme fordern würde. Dieses Absinken war früher erklärt worden auf Grund des Oszillierens der angereicherten Moleküle um eine Ruhelage („whipping and whirling"). Dieser Effekt kann jedoch aus zwei Gründen außer acht gelassen werden: erstens einmal bilden die angereicherten Moleküle Zusammenballungen, Inseln, und können durch ihre Bewegung nicht viel mehr Fläche beeinflussen, als sie normalerweise einnehmen. Zweitens würde die Frequenz einer solchen Pendelbewegung klein sein im Vergleich mit der Häufigkeit, mit der die Moleküle des gelösten Stoffes gegen die Grenzfläche stoßen. Demgegenüber gibt die Existenz einer elektrischen Doppelschicht eine hinreichende Erklärung für das Abfallen der Geschwindigkeit. Die Verlangsamung der Anreicherung durch das elektrische Feld ist klein im Vergleich zu derjenigen, welche im Falle der gasförmigen Filme durch die Zusammenballung von Teilchen — wie eben beschrieben — resultiert. Mit dem Fortschreiten der Anreicherung wird die Oberfläche mehr und mehr aufgefüllt. Dann erreicht die elektrische Doppelschicht ihre volle Stärke und verzögert das Eintreten des Gleichgewichts sehr stark, so daß die Oberflächenspannung in einer 0,004molaren Benzopurpurin 10 B-Lösung einige Tage lang weiter fällt.

In Lösungen von Benzopurpurin 10 B ist somit der Einfluß der elektrischen Doppelschicht auf die Anreicherungsgeschwindigkeit in den ersten Stadien zwar klein, aber nicht zu vernachlässigen. Es scheint so, als ob es eine besondere Art von Potentialhindernis sei, das die Anreicherungsgeschwindigkeit verringert, und es ist von großem

[9]) Doss, Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).
[10]) Doss, Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).

Interesse, die eigentliche Natur der Gruppen festzustellen, die dieses Hindernis verursachen.

(Es ließ sich feststellen, daß die experimentell gefundenen Werte von $-\log(1-x)$, gegen $\sqrt{t}$ aufgetragen, gerade Linien ergeben. Dies könnte darauf deuten, daß der die Geschwindigkeit bestimmende Faktor sich aus Diffusion und einem hindernden Potential von konstanter Höhe zusammensetzt [vgl. Gleichung (1)]; jedoch kann ein Potentialhindernis von konstanter Höhe nicht auf eine elektrische Doppelschicht zurückgeführt werden, sondern dieses Potential könnte durch die Sprengung einer Bindung während des Adsorptionsvorganges verursacht werden. Da zudem dieses hindernde Potential hoch ist, würde der die Geschwindigkeit beeinflussende Schritt die Geschwindigkeit der Bindungssprengung und nicht die Diffusionsgeschwindigkeit sein.)

5. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Anreicherungsgeschwindigkeit.

Der Exponentialfaktor in dem Ausdruck für die Anreicherungsgeschwindigkeit hängt vom Wert von ψ_0 ab, der der effektiven Dicke der elektrischen Doppelschicht, $\frac{1}{B}$, proportional ist. Der Wert von $\frac{1}{B}$ seinerseits ist wieder der Quadratwurzel der Ionenstärke der Lösung proportional. Die Geschwindigkeit müßte sich somit exponentiell mit der Quadratwurzel der Ionenstärke der Lösung ändern. Das stimmt mit den Beobachtungen von Adam und Schute[11]) überein, welche den Elektrolyten einen sehr großen Einfluß auf die Anreicherungsgeschwindigkeit zuschreiben.

6. Der Einfluß der Konzentration auf die Anreicherungsgeschwindigkeit.

Im letzten Abschnitt war gezeigt worden, daß eine Steigerung der Ionenstärke die Anreicherungsgeschwindigkeit erhöhen würde. Eine Erhöhung der Konzentration der Lösung vergrößert deren Ionenstärke. Das erklärt, warum bei einer Verdoppelung der Konzentration die Geschwindigkeit häufig um mehr als das Vierfache anwächst. (Siehe die Ergebnisse von Adam und Schute, wie auch von Doss, Kolloid-Z. **84**, 138, 1938.) Die Geschwindigkeitszunahme ist auch teilweise auf Mizellbildung zurückzuführen.

[11]) Adam und Schute, Trans. Faraday Soc. **34**, 758 (1938).

7. Der Einfluß des p_H auf die Anreicherungsgeschwindigkeit.

Die Wasserstoffionen haben infolge ihrer Kleinheit eine sehr starke deformierende Wirkung auf die Anionen. Die H·-Ionenkonzentration müßte also großen Einfluß auf das ζ-Potential kolloider Systeme haben. Das trifft hier auch zu. Die effektive Ladungsdichte der adsorbierten Schicht könnte dadurch verringert werden, daß negativ geladene kapillaraktive Ionen aus der Lösung H·-Ionen in Kovalenzbindung aufnehmen. Infolgedessen muß sich die Anreicherungsgeschwindigkeit vergrößern, wenn der p_H-Wert der Lösung sinkt. Die experimentellen Ergebnisse des Verfassers, die in einer früheren Veröffentlichung[12]) vorliegen, erhalten so eine einleuchtende Deutung.

8. Die Oberflächenspannung-Konzentration-Kurve von im Gleichgewicht befindlichen Lösungen kapillaraktiver Elektrolyte.

Aus der in der vorliegenden Veröffentlichung ausgearbeiteten Theorie geht hervor, daß stark kapillaraktive Elektrolyte sämtlich eine langsame Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit zeigen sollten. Die Oberflächenspannung solcher im Gleichgewicht befindlicher Lösungen ist sehr schwierig zu messen. Die dynamischen Methoden (wie z. B. die stalagmometrische, die Methode des maximalen Blasendrucks, des schwingenden Strahls usw.) sind für diesen Zweck ungeeignet. Die Wellenmethode, von Brown[13]) als eine statische Methode eingeführt, muß in bezug auf ihre Brauchbarkeit ebenfalls sehr kritisch betrachtet werden, da bei dieser die Oberfläche mehr oder weniger starken Störungen ausgesetzt ist[14]). Die Methode des kapillaren Aufsteigens wiederum ist für den vorliegenden Zweck vollkommen ungeeignet, und zwar aus folgenden Gründen:

a) Die Methode basiert auf der Bestimmung des Randwinkels. Im Falle der kapillaraktiven Kationen ist es jedoch unmöglich, irgendeine derartige Messung auszuführen[15]).

b) Die Änderung der Oberflächenspannung bedingt eine Änderung des Meniskus, und dieser Vorgang vergrößert sehr stark die wirksame Fläche, welche die an der Oberfläche angereicher-

[12]) Doss, Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).
[13]) Brown, Proc. Phys. Soc. **48**, 320 (1936).
[14]) Adam und Schute, Trans. Faraday Soc. **34**, 761 (1938).
[15]) Adam und Schute, Trans. Faraday Soc. **34**, 758 (1938).

ten Moleküle einnehmen. Dadurch wird eine gewisse Bremswirkung auf den Gang der Oberflächenspannung ausgeübt.

c) Die Reibungseffekte am Meniskus sind bei solchen Lösungen extrem hoch. Der Verfasser hat in Zusammenarbeit mit Frl. K. S. Sachi Devi[16]) einige Messungen nach einer von Quinlan[17]) ausgearbeiteten Methode ausgeführt, welche den kapillaren Aufstieg berücksichtigt und zu gleicher Zeit den unter b) erwähnten Effekt ausschließt. Es erwies sich als unmöglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, und zwar wegen der Reibungseffekte am Meniskus, obwohl der Berührungswinkel ständig gleich Null war. Die mit der Torsionswaage erhaltenen Oberflächendruckwerte können nicht mit den Änderungen der kapillaren Steighöhe in Zusammenhang gebracht werden. (Die Methode scheint für die Untersuchung gasförmiger Filme aus unlöslichen Stoffen von Wert zu sein.)

Bond und Puls[18]) haben trotzdem die Steighöhenmethode zur Bestimmung der Gleichgewichtswerte der Oberflächenspannung von „Lux"-Seifen-Lösung angewandt und bezeichnen sie als zufriedenstellend. Der Verfasser der vorliegenden Arbeit hat die Messungen nach einer früher veröffentlichten Methode[19]) wiederholt, die mit dem Langmuir-Adam-Trog arbeitet. Dabei zeigt sich, daß der Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung einer 0,001 proz. wässerigen Luxseifenlösung unter 53 Dyn/cm beträgt, während eine Lösung von zehnfacher Konzentration nach den Daten von Bond und Puls einen Wert von 71,4 Dyn/cm ergibt. Der hohe Wert, den Bond und Puls erhielten, ist zweifellos auf die in solchen Systemen am Meniskus auftretenden Reibungseffekte zurückzuführen. Aus diesen Gründen ist die Messung des kapillaren Aufsteigens zur Bestimmung des Gleichgewichtswertes der Oberflächenspannung unbrauchbar. Mit dem Langmuir-Adam-Trog kann man sicherlich diese Messungen ausführen, doch sind umfassende Vorsichtsmaßregeln nötig, um den Einfluß oberflächenaktiver Verunreinigungen und der Verdampfung auszuschließen. Auf Grund dieser Technik ermittelte Versuchsdaten liegen zur Zeit nicht vor.

Die einzige in Frage kommende Methode scheint demnach die von Adam und Schute angewandte Methode der ruhenden Blase zu sein. Diese zeigt bei Verwendung stärker konzentrierter Lösungen von Cetylpyridiniumbromid, daß der Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung unabhängig von der Konzentration ist. Dieses interessante Ergebnis steht offensichtlich im Widerspruch zur Gibbs'schen Gleichung; denn diese Gleichung ergibt, daß die Adsorptionszunahme gleich Null ist, während doch aus dem niedrigen Wert der Oberflächenspannung hervorgeht, daß die kapillaraktiven Moleküle die Oberfläche nahezu vollständig bedecken. Dieser augenscheinliche Widerspruch ermöglicht aber selbst eine neue Beweisführung für die Existenz der Doppelschicht. Infolge des Oberflächenpotentials verarmt die Flüssigkeit dicht unter der Oberflächenschicht in bezug auf den gelösten Stoff. Wenn man daher bei der Berechnung des Adsorptionsüberschusses die Gibbs'sche Trennungsfläche in das homogene Gebiet verlegt, kann man einen Nullwert erhalten.

Es können sich sogar negative Werte ergeben, wie z. B. bei den konzentrierteren Lösungen von Trimethylammoniumbromid. Die gleiche Erklärung wurde von Mc Bain und Mitarbeitern[20]) zur Deutung der Oberflächenspannung/Konzenzentration-Kurve von Seifenlösungen herangezogen. (Es sind dies dieselben Kräfte, die für die Verarmungserscheinungen bei Ultrafiltrationsversuchen verantwortlich sind[21]). Mc Bain ist es sogar gelungen, für diese Anschauung direkte experimentelle Beweise zu erbringen[22]). Eine frische Oberfläche von Hydrozimtsäure hat eine Oberflächenspannung, die um zehn Dyn kleiner ist als diejenige von Wasser, jedoch zeigt die Mikrotommethode einen Adsorptionswert gleich Null. Das hat seinen Grund darin, daß das Mikrotom die gesamte Gibbs'sche Schicht entfernt. (Dabei ist zu bemerken, daß die von Adam und Schute beobachtete Abflachung der Oberflächenspannung/Konzentration-Kurve eine durchaus andere Erscheinung darstellt als der ähnliche, bei anderen Systemen, wie z. B. Alkohol-Wasser-Gemischen, zu bemerkende Effekt. Die im letzteren Fall auftretende Verkleinerung des Wertes von $-\frac{d\lambda}{d \ln c}$ mit steigender Konzentration ist von Guggenheim und Adam vollkommen erklärt worden[23]).

[16]) Doss und Sachi Devi, Unveröffentlichte Arbeit.

[17]) Quinlan, Rev. Sci. Instruments **9**, 140 (1938).

[18]) Bond und Puls, Phil. Mag. **24**, 864 (1937).

[19]) Doss, Proc. Indian Acad. Sci. **4**, 97 (1936).

[20]) Mc Bain und Wilson, J. Amer. chem. Soc. **58**, 380 (1936); Mc Bain, Ford und Wilson, Kolloid-Z. **78**, 1 (1937).

[21]) Mc Bain und Mc Clatchie, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1315 (1933).

[22]) Mc Bain, Nature **137**, 659 (1936).

[23]) Guggenheim und Adam, Proc. Roy. Soc., Ser. A **39**, 228 (1933).

Eine eingehende Betrachtung der oben dargelegten Anschauung führt zu einer Schwierigkeit. Man kann, unter der Annahme, daß der reine Adsorptionsüberschuß im Gleichgewichtszustand — das ist die algebraische Summe der positiven Adsorption an der Oberfläche und die Verarmung in der Gouy-Schicht — gleich Null ist, die Konzentration des gelösten Stoffes in der Oberfläche einer 0,045proz. Lösung von Cetyl-Trimethylammoniumbromid berechnen. Es ergibt sich ein Wert von etwa 10^{12} Molekülen pro Quadratzentimeter. Das einer so dünn besetzten Schicht entsprechende Potential würde aber zu klein sein, um die nötige Verarmung hervorzurufen, wie es auch nicht zur Erklärung der Langsamkeit der Anreicherung herangezogen werden kann. Auch der hohe Oberflächendruck ist mit der geringen Konzentration in der Oberfläche nicht in Einklang zu bringen. Ähnliche Schwierigkeiten ergeben sich, wenn man die Rechnung mit den Daten von Mc Bain durchführt, die dieser an Hydrozimtsäure ermittelt hat[24]). Wir können diese Anomalität nicht erklären.

9. Die Bedeutung des „Zusammenfall-Druck-Wertes" bei Oberflächenfilmen aus löslichen Stoffen.

In einer früheren Veröffentlichung[25]) war gesagt worden, daß der „Zusammenfalldruck" von Oberflächenfilmen löslicher Stoffe ein Maß für die mit dem Anreicherungsvorgang verknüpfte Aktivierungsenergie darstellt. Das Auftreten von Oberflächendruck (Filmdruck) ist auf die stark „amphipathische"[26]) Natur der gelösten Moleküle zurückzuführen. Um aus der Oberfläche herauszugelangen, muß der adsorbierte Stoff entweder in die Lösung hineingehen und so die Konzentration der niederen Schicht erhöhen, oder er muß sich über die Oberfläche erheben, indem er einen Schaum bildet. Der erste Vorgang erfordert das Eintauchen einer hydrophoben Gruppe in die Lösung, der zweite das Herausreißen einer hydrophilen Gruppe aus dem Wasser. Beide Prozesse erfordern Energie, der gelöste Stoff hat die Tendenz, in der Oberfläche zu bleiben. So kommt es, daß sich beim Zusammendrücken des Films der Oberflächendruck bemerkbar macht. Im Falle der Benzopurpurin 10B-Lösungen ist es leichter, die hydrophilen Gruppen aus dem Wasser, als die hydrophoben in dieses hinein zu bringen. Wenn man eine lange Oberfläche dieser Lösungen durch Fegen reinigt, erhält man tatsächlich einen Schaum, welcher sich danach leicht im Wasser auflöst und so die Konzentration der Lösung erhöht. Der erwähnte „Zusammenfalldruck", der beim Fegen der Oberfläche auftritt, ist also in diesem Falle ein Maß für die Energie, die zum Herausreißen der hydrophilen Gruppen notwendig ist. Diese Annahme wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, daß ein Zusatz von Elektrolyten den Zusammenfalldruck erniedrigt. Da dieser Zusatz eine Schrumpfung der Doppelschicht zur Folge haben muß, war der beobachtete Effekt auch zu erwarten. Aus dem weiter oben Gesagten geht wohl hervor, daß nicht notwendigerweise eine Beziehung zwischen den Aktivierungsenergien bestehen muß, die für die Anreicherung und das Auftreten von Oberflächendruck erforderlich sind. Wenn man im extremen Falle einen stark amphipathischen, wasserlöslichen Nichtelektrolyten verwenden könnte, müßte man einen hohen Filmdruck bei schneller Anreicherung beobachten können. Es wäre von Interesse, einmal die Möglichkeit der Darstellung solcher Verbindungen zu untersuchen.

10. Bestimmung des Querschnitts von löslichen „amphipathischen" Stoffen, welche kondensierte Filme liefern.

Eine Methode zur Bestimmung des Querschnitts von Molekülen ist vom Verfasser[27]) vorgeschlagen worden. Um den genauen Wert zu erhalten, müßte noch eine Korrektur für den Einfluß der elektrischen Doppelschicht angebracht werden. Es ergibt sich jedoch, daß diese für verdünnte (0,0002mol.) Farbstofflösungen vernachlässigt werden kann.

11. Die zur Einstellung des Gleichgewichts an Oberflächen von Lösungen nicht-kapillaraktiver Elektrolyte erforderliche Zeit.

Bei einfachen Elektrolyten, wie Natriumchlorid, wird infolge der geringen Adsorption an der Grenzfläche Luft/Lösung das Oberflächenpotential niedrig sein. Die zur Einstellung des Gleichgewichts erforderliche Zeit muß infolgedessen von der gleichen Größenordnung sein wie die Relaxationszeit der Ionenwolke. Bei Leitfähigkeitswasser liegt sie etwa bei 0,001 Sek.[28]) Bei Lösungen von größerer Ionenstärke wird die

[24]) Mc Bain, Nature **137**, 659 (1936).
[25]) Doss, Proc. Indian Acad. Sci. **4**, 97 (1936).
[26]) Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-chain Salts Hermann und Cie (1936), 44.
[27]) Doss, Current Sci. **6**, 446 (1938).
[28]) Falkenhagen, Electrolytes (1934), 109.

Relaxationszeit viel kürzer. Currie und Alty[29]) haben Untersuchungen über das kataphoretische Verhalten von Luftblasen angestellt. Ihre Ergebnisse zeigen, daß eine Luftblase in einer verdünnten NaCl-Lösung mehr als 2000 Sekunden braucht, um die maximale Ladung zu erreichen. Im Hinblick auf das, was weiter oben diskutiert wurde, kann man diese lange Zeitdauer nicht der Adsorption der Natrium- und Chlorionen zuordnen, vielmehr kann die Ladung auf der Blase der Anreicherung eines kapillaraktiven Elektrolyten, der sich in Spuren in der Lösung vorfinden kann, beruhen. Diese Annahme wird gestützt durch eine Beobachtung von Currie und Alty an einer sich kontrahierenden Blase, deren Ladung beim Kontrahieren bis zu einem kritischen Radius konstant bleibt, der nur von der Ladung abhängt. Danach nimmt die Ladung stetig ab, während die Oberflächendichte konstant bleibt. Diese Erscheinung kann wie folgt gedeutet werden: Zu Beginn ist die Blase nur dünn mit dem kapillaraktiven Elektrolyten bedeckt. Beim Kontrahieren bleibt die Elektrolytmenge in der Grenzfläche und damit die Oberflächendichte unverändert, bis die Oberfläche dicht gepackt ist. Dieser Zustand wird bei einem Radius erreicht, der nur von der ursprünglich vorhandenen Menge der kapillaraktiven Verunreinigung und somit der Anfangsladung abhängig ist. Eine weitere Kontraktion verursacht Zusammenbrechen des Films, was die Gesamtladung — bei konstanter Oberflächendichte — verringert. Es wäre interessant, ähnliche Versuche mit Luftblasen in Lösungen kapillaraktiver Elektrolyten durchzuführen.

12. Die Potential/Energie-Kurve für die Annäherung kapillaraktiver Ionen an eine Oberfläche, die teilweise mit ähnlichen Ionen bedeckt ist.

Der Verfasser schlug in einer früheren Arbeit[30]) ein Potential/Energie-Diagramm vor, das die Verhältnisse an Oberflächen von Lösungen deutet, die langsame Anreicherung zeigen. Nunmehr ist wohl verständlich, daß die potentielle Energie eines Ions aus zwei Anteilen zusammengesetzt gedacht werden muß: Der eine wird bestimmt durch die elektrische Doppelschicht und der andere durch den Grad des Eintauchens der hydrophoben Gruppen in die Lösung. In Fig. 2 stellt A B C die potentielle elektrische Energie dar, die sich exponentiell mit dem Abstand ver-

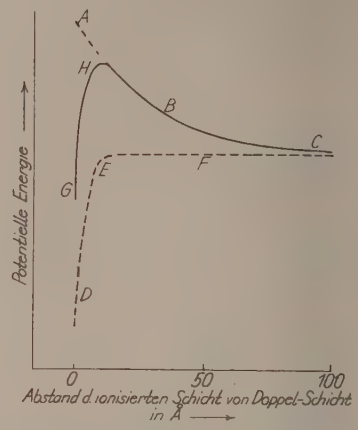


Fig. 2. Kurve der potentiellen Energie für die Annäherung eines Paraffinketten-Ions von der Lösungsseite her an eine teilweise mit ähnlichen Ionen bedeckte Oberfläche.

ringert, D E F die potentielle Energie, wie sie durch die hydrophobe Gruppe eines Ions mit einer Paraffinkette erzeugt wird, und G H B C die gesamte potentielle Energie in der Form, wie sie vom Verfasser schon vorgeschlagen wurde.

13. Schlußfolgerungen.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse über die langsame Alterung von Oberflächen kapillaraktiver Elektrolyten lassen sich in befriedigender Weise auf Grund von Überlegungen deuten, die sich auf die Bildung einer diffusen elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche gründen. Dies wiederum bildet einen indirekten Beweis für die Existenz einer diffusen Doppelschicht.

14. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit bei Lösungen von Cetylpyridiniumbromid und Cetyltrimethylammoniumbromid zu langsam vor sich geht, um mit der Zeit erklärt zu werden, die der gelöste Stoff braucht, um aus dem Innern der Lösung in die Oberfläche zu diffundieren. Die geringe Geschwindigkeit der Änderung der Oberflächenflächenspannung war früher erklärt worden durch die Annahme einer Potentialschranke[31]). Diese letztere wurde nun als elektrische Doppelschicht identifiziert, welche sich durch die Anreicherung der ersten Ionen in der Grenzfläche dort bildet. Dieser Schritt erwies sich als sehr nützlich zur

[29]) Currie und Alty, Proc. Roy. Soc., Ser. A 122, 622 (1929).

[30]) Doss, Proc. Indian Acad. Sci. 4, 97 (1936).

[31]) Doss, Proc. Indian Acad. Sci. 4, 97 (1936).

Deutung der allgemeinen Form der Oberflächenspannungs-Zeit-Kurven von Adam und Schute. Ebenso brauchbar sind Überlegungen, die von der Existenz einer solchen elektrischen Doppelschicht ausgehen, zur Diskussion der Zeit/Flächen-Kurve der Anreicherung von Benzopurpurin 10B. Der Einfluß verschiedener Faktoren, wie Konzentration, Anwesenheit von Elektrolyten und p_H wird dargelegt. Die Abnahme des Gibbsschen Adsorptionsüberschusses, wie sie Adam und Schute beobachteten, wird erklärt, ebenso der Einfluß von Elektrolyten auf den „Zusammenfall-Druck". Bei Benzopurpurin 10B-Lösungen scheint jedoch außer der elektrischen Doppelschicht noch ein anderes hinderndes Potential vorhanden zu sein, was noch der Erklärung bedarf. Der extrem lange Zeitraum, den eine Luftblase in einer verdünnten NaCl-Lösung zur Einstellung des Gleichgewichtswertes der Ladung benötigt, konnte ebenfalls auf die Anreicherung eines als Verunreinigung anwesenden kapillaraktiven Elektrolyten zurückgeführt werden.

* * *

Zum Schluß möchte der Verfasser Prof. B. Sanjiva Rao für sein Interesse an der Arbeit danken.

Über die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten.

Von H. Engelhard und W. Schillke (Berlin).

(Eingegangen am 1. November 1938)

Bei vielen Gasreaktionen treten Nebel oder Rauche auf, wenn die Reaktionsprodukte flüssig oder fest sind. Bekannt ist die Nebelbildung bei der Schwefelsäurefabrikation, ebenso die Rauchbildung bei vielen Verbrennungsvorgängen und beim Zusammentreffen von Säuredämpfen mit Ammoniak. Über ihre Beseitigung ist bereits eine große Zahl von Untersuchungen gemacht worden. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf eine Untersuchung über die Absorption in Flüssigkeiten. Die Absorption an festen Adsorbentien, wie auch die elektrische Gasreinigung bleiben demgemäß außerhalb der Betrachtung. Mit der Nebelabsorption in Flüssigkeiten hat sich vor allem Remy (1) und seine Mitarbeiter beschäftigt. Er untersucht die Absorption von Ammonchloridrauch bzw. -nebel und Schwefelsäurenebel in Waschflaschen und bestimmt die Abhängigkeit der Absorption von den wichtigsten in Frage kommenden Faktoren. In seiner Arbeit beschreibt er u. a. die Erscheinung, daß Nebel, der die erste Waschflasche passiert hat, sich auch in einer zweiten nur sehr schwer abfangen läßt. P. H. Prausnitz, Dwilling und R. A. Kölliker (2) beschreiben eine Waschflasche mit gesinterter Glasplatte, die sich besonders gut zur Absorption von Nebel eignet. Da alle diese Untersuchungen mit Waschflaschen ausgeführt waren, bei denen also gleichzeitig oder kurz hintereinander stets eine große Zahl von Blasen auftritt, erschien es wertvoll, eine ergänzende Untersuchung anzuschließen, bei der nur einzelne wohldefinierte Bläschen durch die Absorptionsflüssigkeit getrieben wurden. Zunächst mußte demgemäß eine Vorrichtung geschaffen werden, mit der gleichmäßig langsam austretende Bläschen erhalten werden konnten. Hierzu wurde Luft durch eine Kapillare von unten in ein senkrechtes mit Flüssigkeit gefülltes Rohr eingeführt. Die Eichung der Kapillaren erfolgte mit Luft. Um eine freie Ablösung der Bläschen zu gewährleisten, wurden die Glasrohre spazierstockartig ausgebildet und das kurze Ende in eine Kapillare ausgezogen. Die zuerst aus gewöhnlichem Glasrohr gezogenen Kapillaren erwiesen sich als unbrauchbar, da die Flüssigkeit in der Aufbiegung liegen blieb, wodurch die Luftblasen nur stoßweise in die Flüssigkeit austraten. Eine zählbare, gleichmäßig ruhige Blasenfolge war so nicht zu erreichen. Nach verschiedenartigen weiteren Versuchen kam folgende Kapillarenausbildung zur Verwendung: Die gesamte untere Aufbiegung bestand aus einem Kapillarrohr, an dem ein langer Schenkel aus gewöhnlichem Glasrohr angeschmolzen war. Das andere Ende des Kapillarrohres wurde über der Flamme eines Teklubrenners rundgeschmolzen, wobei man das zähflüssig gewordene Glas etwas zusammenlaufen ließ. Die rundgeschmolzenen Kapillaren bewährten sich auch bei höherer Flüssigkeitssäule und gestatteten, eine gleichmäßige, zählbare Blasenfolge zu beobachten. Die Verengung am Blasenaustritt darf nicht zu klein sein, da sonst der Blasenstoß zu hart ist und zuweilen zwei kleinere Blasen gebildet werden. Die Blasenbildung ging rasch vor sich und die Blasen selbst hoben sich ganz leicht von dem Kapillarrohr ab. Die Luft zur Eichung der Kapillaren wurde einem Gasometer entnommen,

um eine gleichmäßige, leicht regelbare Strömungsgeschwindigkeit zu erhalten. Als Sperrflüssigkeit in dem Gasometer wurde hier Wasser genommen. Später wurde für ein Kohlensäure-Luftgemisch eine gesättigte Kalziumchloridlösung als Sperrflüssigkeit verwendet. Hierbei nahm der Kohlensäuregehalt des Gasgemisches innerhalb von 14 Tagen um 1 Proz. ab. Die Eichung der Kapillaren wurde in einer Apparatur vorgenommen, die der später zur Absorptionsmessung verwendeten ähnlich sieht. Die durch die Bläschen verdrängte Luft wurde in einer umgekehrten Meßbürette aufgefangen, die eine genaue Ablesung des Gasvolumens gestattete und durch Anschluß des oberen Hahnes an die Vakuumleitung schnell wieder mit dem verdrängten Wasser aufgefüllt und so zu weiteren Versuchen verwendet werden konnte. Aus der gemessenen Zeit, der Blasenzahl und dem erhaltenen Gesamtvolumen wurden Strömungsgeschwindigkeit und Blasengröße errechnet.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so eingehalten, daß 20 Blasen in etwa 11 Sekunden in der Flüssigkeit aufstiegen.

Für die verschiedenen Kapillaren erhielt man folgende Bläschenvolumen:

Kapillare
I: V = 0,0204 ccm für H_2O
II: V = 0,0194 ccm für H_2O
III: V = 0,0326 ccm für H_2O
V = 0,0393 ccm für 10 n KOH V
IV: V = 0,0182 ccm für H_2O
V: V = 0,0397 ccm für n/10 KOH

Die Zahlenwerte für die Bläschenvolumen sind Durchschnittswerte von 7—10 Einzelmessungen.

Nach diesen Messungen paßten die Kapillaren III und V am besten zusammen, da sie für die verschieden viskosen Flüssigkeiten eine ziemlich genau übereinstimmende Blasengröße zeigten. Da, wie bei den Eichungen der Kapillaren festgestellt wurde, die Strömungsgeschwindigkeit höchstens 5 ccm/min betrug (bei 20 Blasen in etwa 11 Sekunden), so war eine Änderung der Bläschengröße durch steigende Strömungsgeschwindigkeiten nicht zu befürchten. Remy (1) erhielt Grenzwerte der Bläschengrößen, wenn die Strömungsgeschwindigkeit so weit herabgesetzt wurde, daß eine weitere Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit die Blasengröße nicht mehr merklich beeinflußte. Diese Grenzwerte nannte er „Werte bei der Strömungsgeschwindigkeit Null". Sie lagen unterhalb der Strömungsgeschwindigkeit von 50 ccm/min. Auch die Änderungen der Bläschengröße durch die Viskositätserhöhung infolge Konzentrationsänderung bis auf 2 n blieben innerhalb der Fehlergrenze.

Als Nebelsubstanz wurde Ammonchlorid angewandt.

Unter Benutzung der Tatsache, daß die gröberen Teilchen sehr schnell ausfallen und es notwendig ist, die übrigbleibenden feinen Teilchen so schnell wie möglich aus dem zur Darstellung benötigten erhöhten Temperaturbereich zu entfernen, um die Aggregation zu verlangsamen, wurde ein senkrecht stehender, zylinderförmiger Ofen aus Schamotte (Außendurchmesser 95 mm, Innendurchmesser 74 mm, Höhe 400 mm) benutzt, der unten und oben verschlossen war. In einer Höhe von 330 mm befand sich das Austrittsrohr für den Ammonchloridrauch, das sich von 25 mm auf 10 mm Außendurchmesser verjüngte, um eine vorzeitige Verstopfung durch Ablagerungen von Ammonchlorid zu vermeiden. Es war als T-Stück ausgeführt, dessen einer Schenkel direkt zur Kapillare an die Absorptionsstelle führte, während der andere zur Woulff'schen Flasche und weiterhin in den Abzug führte. Durch das obere Verschlußstück des Ofens war ein 150 mm langes Rohr eingeführt, das für die Zufuhr von trockener Luft diente. Der ganze Ofen stand auf einer elektrischen Heizplatte. Zur Herstellung des Ammonchloridrauches wurde festes Ammonchlorid in den Ofen eingefüllt, welches beim Erhitzen sublimiert bzw. dissoziiert.

Auf dem Boden des Ofens herrschte eine Temperatur von 320° C; in der Höhe der Luftzuführung herrschte eine Temperatur von 115° C; beim Austritt am Ende des T-Rohres herrschte eine Temperatur von 40—45° C.

Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß nur die wirklich ganz feinteiligen Ammonchloridteilchen im Ofen die Höhe des Ableitungsrohres erreichten, während die gröberen schon vorher sedimentierten. Durch die Abkühlung, die die aufsteigenden kleinen Teilchen durch das Zusammentreffen mit der im Gegenstrom eingeführten Luft von Zimmertemperatur erlitten, wurde ihnen ein wesentlicher Teil der Brownschen Bewegung genommen. Hierdurch wurde die Aggregation der feinen Teilchen bedeutend verringert, so daß ein hochdisperser Rauch erzielt werden konnte, der kaum sichtbar die Erzeugungsanlage verließ.

Durch die Sedimentation der gröberen Teilchen wurde der Ammonchloridvorrat am Boden des Ofens immer wieder aufgefüllt, so daß das trockene Ammonchlorid zur neuen Sublimation

wieder bereit war, ohne daß eine Nachfüllung der Substanz von außen her notwendig wurde.

Nach Verlassen des Ofens gelangte der Rauch durch das T-Stück an die Verwendungsstelle am Boden des Absorptionsrohres, während der überschüssige Ammonchloridstrom durch eine Woulff'sche Flasche in den Abzug ging. Durch diese Anordnung war es möglich, bis kurz vor den Kapillaraustritt eine Strömungsgeschwindigkeit zu erhalten, die die Sedimentation nicht noch förderte. Hinter der Abzweigung des T-Rohres zur Woulff'schen Flasche wurde der zur Kapillare führende rauchhaltige Luftstrom bis auf zählbare Blasengeschwindigkeit gesenkt. Die Strömungsgeschwindigkeit am Kapillaraustritt konnte also bei gleichbleibender Gesamtströmungsgeschwindigkeit noch kurz vor Absorptionsbeginn durch Öffnen und Schließen einer Klemmschraube, die dicht hinter der Abzweigung an der zur Woulff'schen Flasche führenden Leitung befestigt war, verändert werden.

Der durch die Absorptionsflüssigkeit geschickte Rauch trat meist als Nebel auf. Die aus dem durchgetretenen Nebel, der oft mit dem bloßen Auge nicht sichtbar war, entstehenden Sedimente wurden auf Objektträgern aufgefangen, die von oben in das Absorptionsrohr bis dicht über die Flüssigkeit hinabgesenkt wurden, während gleichzeitig der Nebelstrom abgestellt wurde, so daß nur noch wenige Bläschen nachkamen. Die anfallenden Sedimente wurden sofort mikroskopisch untersucht und photographiert. Die Aufnahmen wurden auf Bromsilberpapier gemacht, von denen später Photokopien hergestellt wurden.

Als Absorptionsflüssigkeit wurde 2 n KOH verwendet.

Zuerst wurde bei größerer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet, so daß der Nebeldurchbruch über der Flüssigkeit in dem Absorptionsrohr deutlich erkennbar war. Es lag eine bis zu 4 cm hohe dicke Nebelschicht über der Flüssigkeit. Infolge des raschen Durchströmens durch die Flüssigkeit war es nur einem sehr geringen Anteil der Ammonchloridteilchen möglich, mit der Bläschenwandung in Berührung zu kommen und gelöst zu werden. Auch reichte die Verweilzeit in der Flüssigkeitssäule zu einer Feuchtigkeitsaufnahme nicht aus. Lediglich durch Aggregation konnten sich aus den feinen Teilchen (Fig. 3) etwas gröbere Kristalle ausbilden, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Bei derselben Höhe der Flüssigkeitssäule wurde nun die Strömungsgeschwindigkeit soweit herabgesetzt, daß die aufsteigenden Blasen bequem zu zählen waren. An der Oberfläche vereinigten sie sich meist zu einer größeren Blase, die alsdann unter Ausstoßen von Nebelschwaden platzte. Hier sind die festen Teilchen, ausgenommen die gröberen, schon meist in Tröpfchen übergeführt (Fig. 2).

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 60 bis 70 ccm in der Minute und einer Flüssigkeitshöhe von nur 27 cm zeigte sich nunmehr, daß die vor der Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit feinteiligen Rauchteilchen (Fig. 3) überwiegend in Kristallen bzw. größeren Kristallgebilden durchtraten (Fig. 4). Bei einer Schichthöhe von 37 mm sind die Kristalle bereits größtenteils durch Feuchtigkeitsaufnahme in Flüssigkeitströpfchen übergegangen. Bei einer Flüssigkeitssäule von 67 mm waren bereits alle Kristalle in Flüssigkeitströpfchen verwandelt (Fig. 5). Auch bei einer weiteren Erhöhung der Flüssigkeitssäule konnten die durchtretenden Tröpfchen nicht zum Verschwinden gebracht werden. In ihrer Größe und Form entsprachen sie stets etwa denen von Fig. 5. Es gibt also eine Größe von Nebeltröpfchen, die besonders schwer absorbiert wird.

Durch einen Blindversuch mit reinen Luftblasen wurde nachgewiesen, daß die auch in größeren Höhen immer noch auftretenden Tröpfchen nicht etwa von Spritzern der aufplatzenden Gasbläschen stammen konnten.

Während des Durchganges eines Bläschens aus Nebelluft durch die Flüssigkeit hat man demnach folgende Vorgänge zu beachten:

1. die Brown'sche Bewegung,
2. die Fallbewegung,
3. das Wachsen der Teilchen durch Aufnahme von Wasser,
4. die Aggregation der Nebelteilchen.

Durch die Brown'sche Bewegung und die Fallbewegung werden die Teilchen an die Wandung des Bläschens geführt. Durch die Aufnahme von Wasser bzw. die Aggregation, die allerdings verhältnismäßig gering ist, wird die Fallgeschwindigkeit der Teilchen erhöht, die Brown'sche Bewegung verringert. Man sollte annehmen, daß schließlich alle Teilchen entweder durch ihre Fallbewegung bzw. die Brown'sche Bewegung an die Bläschenwand kommen, daß schließlich also ein Durchbruch nicht mehr erfolgt.

Daß dies nicht quantitativ zu erreichen ist, liegt mit daran, daß die Rauchteilchen nicht immer gleich groß sind bzw. zu verschieden großen Teilchen innerhalb des Bläschens anwachsen. Dem Anwachsen der Flüssigkeitsteilchen ist eine Grenze gesetzt durch den Dampfdruck der sie

umgebenden Absorptionsflüssigkeit. Sobald das Nebelteilchen denselben Dampfdruck wie die Umgebung hat, wird es keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen. Es wird also eine bestimmte Teilchengröße vorhanden sein, bei der die Brown'sche Bewegung wesentlich vermindert ist, während

Ammonchlorid-Rauch aus dem Schamotte-Ofen (Vergr. 350fach).

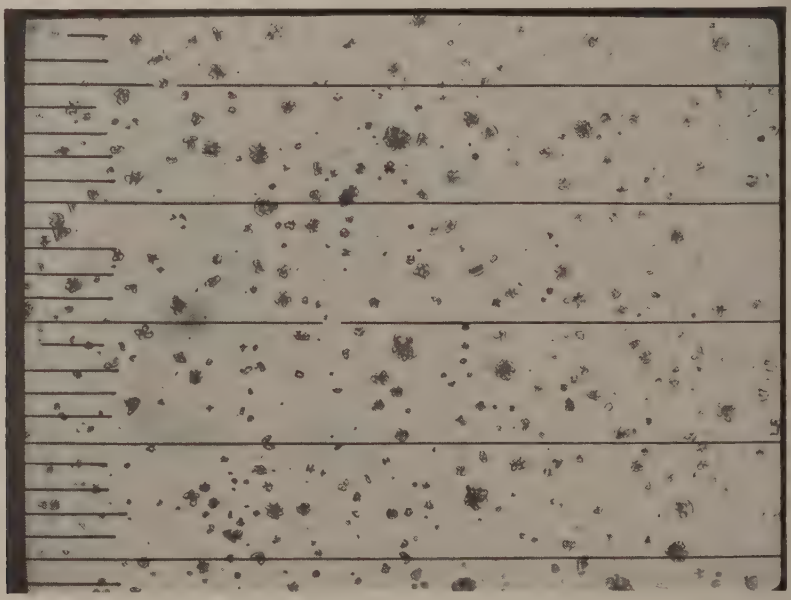


Fig. 1. Nach grobem Durchbruch bei größerer Strömungsgeschwindigkeit.

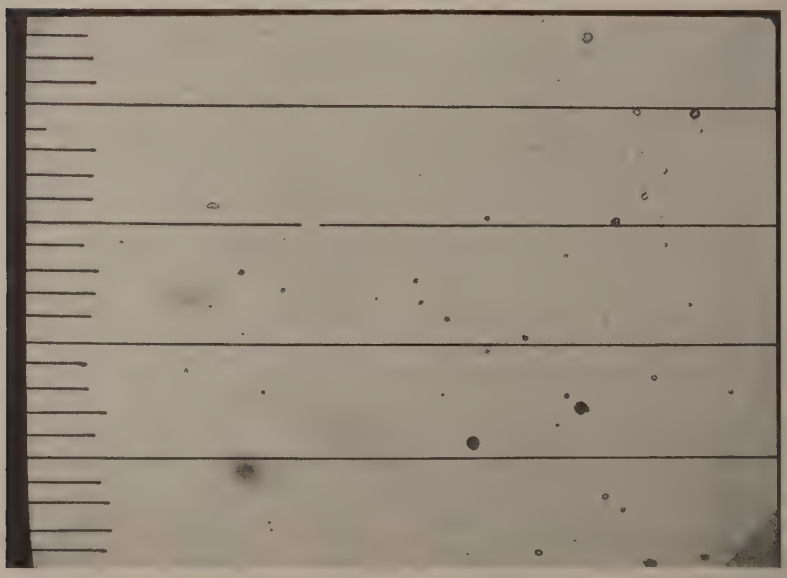


Fig. 2. Durchbruch bei zählbarer Blasenfolge.

die Voraussetzungen für die Sedimentation noch nicht gegeben sind. Diese Teilchen werden außer bei sehr langen Verweilzeiten immer die Flüssigkeitssäule durchbrechen. Die durchbrechenden Teilchen haben eine ziemlich einheitliche Größe, wie aus der Fig. 5 zu erkennen ist. Sie bewegt sich um $r = 8 \cdot 10^{-5}$ cm. Nimmt man eine Berechnung der mittleren horizontalen Verschiebung der Teilchen durch die Brown'sche Bewegung vor nach der Einstein'schen Formel

$$\Delta x^2 = t \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}.$$

Wenn

$$T = 303^0\,\mathrm{C}$$
$$\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$$

ist, so erhält man für Δx folgende Werte:

Für $r = 5 \cdot 10^{-5}$ cm $\Delta x = 6{,}999 \cdot 10^{-4}$ cm.
Für $r = 8 \cdot 10^{-5}$ cm $\Delta x = 5{,}533 \cdot 10^{-4}$ cm.

Da der Radius des die Absorptionsflüssigkeit durchperlenden Bläschens $r = 21 \cdot 10^{-2}$ beträgt, so ergibt sich, daß höchstens die in der Nähe der Flüssigkeitswandung befindlichen Teilchen noch die Grenzfläche erreichen können, während für die übrigen Teilchen der Weg zu weit ist. Auch die Fallgeschwindigkeit ist bei diesen Teilchen zu gering.

Die Fallgeschwindigkeit ergibt sich nach Stokes und Cunningham aus:

$$V = \frac{2}{9} \cdot r^2 \cdot g \cdot \frac{d_f - d_g}{\eta} \left(1 + A \cdot \frac{1}{r}\right)$$

Hierin ist d_f = Dichte von Ammonchlorid = 1,53 bzw. d_{f1} = Dichte von Ammonchloridnebel = 1,25; dg = Dichte der Luft (zu vernachlässigen).

Die Fallgeschwindigkeit beträgt für:

$r = 5 \cdot 10^{-5}$ cm	$d = 1{,}53$	$V = 5{,}43 \cdot 10^{-3}$	Rauch
$r = 8 \cdot 10^{-5}$ cm	$d = 1{,}53$	$V = 1{,}31 \cdot 10^{-2}$	Rauch
$r = 8 \cdot 10^{-5}$ cm	$d = 1{,}25$	$V = 1{,}07 \cdot 10^{-2}$	Nebel
$r = 1 \cdot 10^{-4}$ cm	$d = 1{,}53$	$V = 2{,}01 \cdot 10^{-2}$	Rauch
$r = 5 \cdot 10^{-4}$ cm	$d = 1{,}53$	$V = 47{,}1 \cdot 10^{-2}$	Rauch
$r = 1 \cdot 10^{-3}$ cm	$d = 1{,}53$	$V = 1{,}85$ cm/sec	Rauch
$r = 5 \cdot 10^{-3}$ cm	$d = 1{,}53$	$V = 46{,}42$ cm/sec	Rauch

Erst bei einem Teilchen von etwa $r = 1 \cdot 10^{-4}$ cm dürfte die Fallbewegung ausreichen, um dieses an die Grenzfläche zu führen.

Die Absorption eines Aerosols kann man also nur durch zwei Faktoren wesentlich beeinflussen: Erstens dadurch, daß man die Höhe der absor-

Ammonchlorid-Rauch aus dem Schamotte-Ofen (Vergr. 800fach).

Fig. 3. Vor Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit.

Fig. 4. Nach 27 mm Absorptionsflüssigkeitssäule.

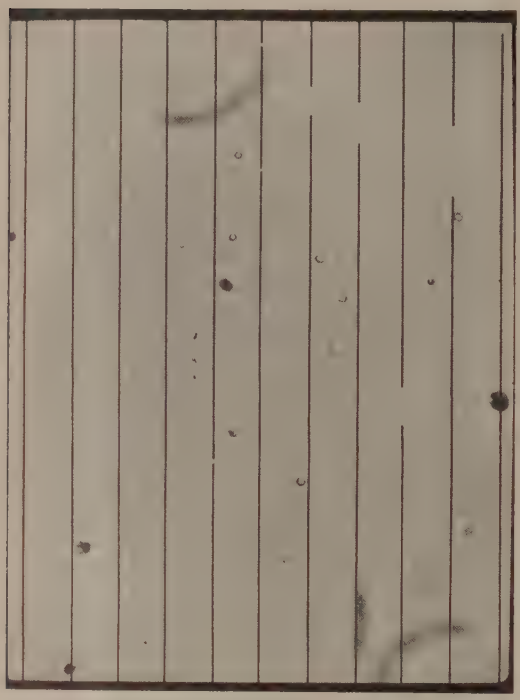


Fig. 5. Nach 67 mm Absorptionsflüssigkeitssäule.

bierenden Schicht vergrößert und somit dem Teilchen die notwendige Zeit gibt, durch Brownsche Bewegung oder durch die Sedimentation in die Flüssigkeit einzudringen. Zweitens kann man die Blasengröße soweit herabsetzen, daß der von den Teilchen zurückzulegende Weg in die Größenordnung der Eigenbeweglichkeit der Aerosole fällt. Letzteres kann man dadurch erreichen, daß man den aerosolhaltigen Gasstrom durch ein Sieb aus gefrittetem Glas schickt. Derartige Gaswaschflaschen sind von P. H. Prausnitz, Dwilling und R. A. Kölliker (2) ausgebildet worden, die Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 200 Liter pro Minute zulassen. M. D. Thomas (3) benutzte Glasfritten, die durch Sinterung von Geräteglaspulvern verschiedener Körnung hergestellt waren und im Mittel einen Gasblasendurchmesser von 0,5 mm ergaben, also $r = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm. Bei diesem Bläschendurchmesser ist zu erwarten, daß bei annehmbarer Flüssigkeitsschichthöhe (ca. 200 mm) eine vollständige Absorption des Ammonchloridrauches eintritt. In üblichen Waschflaschen gelingt es daher auch nicht, eine vollständige Absorption zu erreichen. Teilchen einer besonderen Unbeweglichkeit werden daher auch durch eine zweite Waschflasche hindurchgehen, wie Remy beobachtet hat.

Zum Vergleich wurde mit der gleichen Apparatur die Absorption eines Gases, und zwar wurde Kohlensäure gewählt, gemessen. Um auch kleinste durchtretende Mengen von Kohlensäure bestimmen zu können, wurde über der Flüssigkeitssäule ein beweglicher Stempel mit einem kleinen Doppel-U-Rohr angeordnet, durch das das austretende Gas hindurchtreten mußte. In dem Doppel-U-Rohr wurde Bariumhydroxyd vorgelegt. Während nun bei Ammonchlorid eigentlich eine ausreichende Höhe der Absorptionsflüssigkeit für eine vollständige Absorption überhaupt nicht gefunden wurde, konnte bei Gasen bei genügender Konzentration der Absorptionsflüssigkeit eine untere Grenze nicht gefunden werden. Dieses mag daran liegen, daß die Flüssigkeitsschichten an den Gefäßwandungen an der Absorption so stark mitbeteiligt sind, daß sozusagen auch bei der Schichthöhe 0 noch eine ausreichende Absorption in diesen stattfindet. Erst bei Verringerung der Konzentration der Absorptionsflüssigkeit findet man meßbare Höhen für die vollständige Absorption. Während daher bei Aerosolen die Vorgänge in der Gasphase zumindest fast ausschließlich für die Absorption ausschlaggebend sind, ist es bei Gasen umgekehrt. Die Beweglichkeit der Gasmolekeln ist so groß, daß diese gegenüber den Vorgängen in der flüssigen Phase vollständig zurücktritt. Es sind Bedingungen vorhanden, wie sie der Theorie von Nernst-Brunner (4) über die Auflösung eines Kristalls zugrunde liegen. Das Kohlendioxyd bzw. die gebildete Kohlensäure muß durch eine Grenzschicht hindurchdiffundieren, um durch die vorgelegte Kalilauge neutralisiert zu werden. Die Dicke dieser Grenzschicht ist nach Nernst-Brunner von der Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit gerührt wird, abhängig. Das Rühren wird in diesem Falle durch das Aufsteigen der Gasblasen ersetzt, durch das auch immer neue Flüssigkeitsschichten den Gasbläschen zugeführt werden. Zweitens ist die Grenzschicht abhängig von der Konzentration an OH'. Je höher die Konzentration an Kalilauge ist, in einer ebenso schmaleren Zone stehen ausreichende OH-Ionen zur Verfügung. Sind keine OH-Ionen vorhanden, so tritt eine Sättigung der Grenzschicht an Kohlensäure ein, so daß Kohlendioxyd aus der Gasphase nicht mehr übertreten kann, und es erfolgt der Durchbruch. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt. Die Absorption von Kohlensäure ist ebenfalls vielfach untersucht worden, ohne daß diese Untersuchungen zum Vergleich für diese

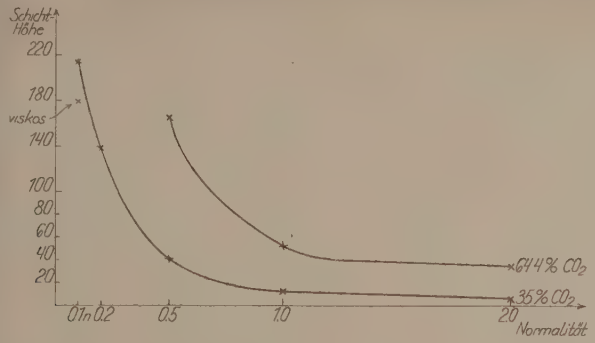


Fig. 6

Messungen herangezogen werden könnten. Nur Hanks und Mc. Adams (5) beschreiben eine Stauung der Absorption in der Gasphase in ähnlicher Weise, wie es hier angenommen wurde.

Die Arbeiten wurden in den Laboratorien der Auergesellschaft, Berlin, ausgeführt, der für die zur Verfügungstellung von Mitteln und Apparaten bestens gedankt sei.

Zusammenfassung.

Es wird die Absorption von Ammonchloridrauch und Kohlensäure in Kalilauge untersucht.

Für die Absorption von Aerosolen sind ausschlaggebend nur die Beweglichkeiten der Einzelteilchen und die Größe der Gasblasen maßgebend. Die Absorption von Gasen dagegen hängt fast ausschließlich von dem Zustand der flüssigen Phase ab.

Literatur.

1. H. Remy und W. Seemann, Kolloid-Z. **72**, 279 (1935); H. Remy und K. Ruhland, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 61 (1924); H. Remy, Z. Elektrochem. **28**, 467 (1922); H. Remy und K. Ruhland, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 51 (1924); H. Remy und C. Koch, Z. anorg. allg. Chem. **139**, 69 (1924); H. Remy und H. Finnern, Z. anorg. allg. Chem. **159**, 241 (1927); H. Remy, Angew. Chem. **46**, 101, 610 (1933).
2. P. H. Prausnitz, Dwilling und R. A. Kölliker, Chem. Fabrik **6**, 299 (1933).
3. M. D. Thomas, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 193 (1933).
4. W. Nernst, Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904); E. Brunner, Z. physik. Chem. **47**, 56 (1904).
5. W. V. Hanks und W. H. Mc Adams, Ind. Engng. Chem. **21**, 1034 (1929).

Aus dem Physikalisch-chemischen Universitäts-Institut Upsala (Vorstand: Prof. Dr. The Svedberg).

Die Struktur von blauen Goldsolen.

Von Yngve Björnståhl (Upsala). **(Eingegangen am 18. November 1938)**

Unter blauen Goldsolen verstehen wir solche Sole, die bei Durchsicht blau oder violett erscheinen. Der physiologische Begriff der Farbe wird hierbei aus historischen Gründen und der Bequemlichkeit wegen benutzt. Will man diese subjektive Definition vermeiden, so kann man die Sole als solche charakterisieren, deren Absorptionsmaximum einer größeren Wellenlänge als etwa 5900 ÅE. entspricht.

Erster Typ.

Bei der Bestimmung der Lichtabsorption von Solen verschiedenen Dispersitätsgrades verschiebt sich das Maximum der Absorptionskurve mit wachsender Größe der Partikeln zu größerer Wellenlänge. Dies entspricht auch den von Mie (1) und Lampa (2) aufgestellten Theorien. Entsprechend zeigen Sole mit sehr großen Submikronen blaue Farbe. Die erwähnten Theorien sind durch die Messungen von Pihlblad (3) anscheinend bestätigt worden. Indessen zeigen dieselben blauen Sole magnetische und mechanische Doppelbrechung (4). Die Partikelform und das dem Medium in der Partikel entsprechende Magnetisationsellipsoid müssen beide hochgradig asymmetrisch sein. Die Anwendung der Theorie von Mie auf diese Sole unterliegt erheblichen Zweifeln, weil sie von der Annahme sphärischer Partikel ausgeht.

Zweiter Typ.

Setzt man einem Goldkolloid des roten Typus eine ausreichende Elektrolytmenge zu, so tritt der charakteristische Farbumschlag von Rot nach Blau ein. Man erhält ein Sol mit starker Rotabsorption, während der Absorptionskoeffizient für Blau nur wenig verändert ist (5). Ich habe gezeigt, daß solche Sole des Koagulationstyps oft deutliche magnetische, elektrische und mechanische Doppelbrechung haben (4). Daß die Partikeln solcher Sole asymmetrische Form haben, dürfte völlig klar sein, selbst wenn die ursprüngichen Partikeln als sphärisch angenommen werden sollten.

Dritter Typ.

Einen dritten Typ blauer Goldsole erhält man durch Reduktion von Aurichloridlösungen. Bei der Darstellung von Solen nach Faraday's Phosphormethode bilden sich, falls die Phosphormenge nicht ausreichend ist, violette bis schwarzblaue Sole. Die Annahme unvollständiger Reduktion, z. B. Bildung von Aurooxyd, liegt nahe. Reitstötter (6) hat das Sol durch eine Kollodiummembran filtriert und den Rückstand nach Berzelius analysiert; er fand, daß die Hälfte der Goldmenge als Aurooxyd, der Rest als metallisches Gold vorhanden war. Demnach bestehen diese Sole aus einem Gemisch von Gold und Aurooxyd.

Mies Theorie der Lichtabsorption setzt die Partikeln als sphärisch voraus. Die Möglichkeit der Erklärung der blauen Farbe der amikroskopischen Sole auf Grund dieser Theorie ist von Pogany (7) hervorgehoben worden. Man weiß seit langem, daß die Bestimmungen der optischen Konstanten dünner Metallfilme andere Werte geben als diejenigen, welche an Metall „en masse" ausgeführt wurden. Pogany hat die Konstanten für dünne Filme von der Dicke 1 $m\mu$ an aufwärts bestimmt. Die so erhaltenen Konstanten verwendete er an Stelle der für massives Metall geltenden zur Berechnung der Absorption in Hydrosolen. Sehr geringe Partikelgröße soll blauschwarzer Farbe entsprechen. Man kann gegen diese Theorie einwenden, daß die von Pogany für seine Messungen verwendeten Films nicht homogen waren. Darauf weisen Beobachtungen von Kohlschütter und Fischman (8) an Silberspiegeln hin. Sie fanden im Ultramikroskop eine Anzahl Silbermizellen von „amorphem Aussehen". Ich hatte Gelegenheit, Ähnliches zu beobachten. Sehr dünne Metallblätter sind instabil, sie zerbrechen in Stücke und kristallisieren. So fanden Kohlschütter und Noll (9) Zunahme des elektrischen Widerstandes von 40 Ohm unmittelbar nach der Herstellung bis zu einigen Millionen Ohm während weniger Stunden. Die an einem derartigen Material ermittelten optischen Konstanten sind offenbar sehr zweifelhaft.

Vierter Typ.

Blaue Farbe kann endlich auftreten nach Reduktion von neutraler oder alkalischer Lösung mit oder ohne Anwendung von Keimen. A. Gutbier (10) hat ausgedehnte Untersuchungen über die Bildung von Solen aus Gold und anderen Metallen unter Verwendung von Hydroxylaminchlorhydrat, Hydroxylaminsulfat und Hydrazinhydrat als reduzierenden Agenzien durchgeführt. Hydroxylaminchlorhydrat wirkt auf neutrale Aurochloridlösungen unter Bildung blauer Goldsole, bei einer Temperatur von ungefähr 80° C entstehen rote. Später hat Reitstötter [(6), S. 228] die Bedingungen für die Bildung von blauen Solen bei Anwendung von Keimen untersucht. In alkalischer Lösung resultiert blaue Farbe, in neutralen Lösungen dagegen bilden sich gewöhnliche rote Sole. Nach Kochen schlagen die blauen Sole in Rot um. Die naheliegende Erklärung hierfür, daß die Partikeln der blauen Sole beim Kochen zerfallen, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Reitstötter hat gezeigt, daß der Farbumschlag mit irgendeiner Peptisation oder Koagulation nichts zu tun hat und die Partikelzahl pro Volumeneinheit in den roten und blauen Solen dieselbe ist. Zur Erklärung der Farbänderung kann man an Bildung von Aurooxyd bei gewöhnlicher Temperatur und dessen Reduktion beim Kochen zu metallischem Golde denken. Indessen hat Reitstötter eine große Menge von blauem Sol dargestellt, die Partikeln über eine Kollodiummembran abfiltriert und die Fällung mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Dabei wird nach Berzelius Aurooxyd zersetzt,

$$3\,Au_2O + 6\,HCl = 4\,Au + 2\,AuCl_3 + 3\,H_2O.$$

Reitstötter konnte nur Spuren von Aurooxyd finden und hält es für unwahrscheinlich, daß es sich um irgend eine neue Goldmodifikation handelt, weist vielmehr auf die Möglichkeit einer irregulären sternartigen Form der Partikeln hin. Beim Kochen kann eine Umlagerung erfolgen. Man kann sich eine mit dieser verwandte Erklärungsmöglichkeit des Verhaltens der blauen Sole bezüglich der Lichtabsorption vorstellen. Gans (11) hat Mies Theorie dahin erweitert, daß sie sich auch auf Rotationsellipsoide erstreckt. Aus seinen Berechnungen ergibt sich Abhängigkeit der Absorption von der Form der Partikeln. Das Absorptionsmaximum von Goldsolen mit sphärischen Partikeln wird im Grün gefunden, entsprechend rubinroter Farbe. Längsdehnung oder Abplattung der Partikeln verschiebt es nach Rot und macht die Lösungen blau.

Um solche blaue Sole zu untersuchen habe ich eine Reihe von Kolloiden hauptsächlich nach den Verfahren von Gutbier (loc. cit.) und Reitstötter (loc. cit.) dargestellt, d. h. unter Verwendung von Hydrazinhydrathydrochlorid als Reduktor. Die verwendeten Lösungen hatten die Konzentrationen

$HAuCl_4$	0,01 Mol/Liter,
K_2CO_3	0,05 Mol/Liter,
$NH_2OH \cdot HCl$	2 g/Liter.

Zunächst wurde eine Keimlösung mittels Phosphor wie in (4) beschrieben dargestellt, sodann von dieser ausgehend blaue sekundäre Sole von der Konzentration $4 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ g pro ccm. Die Konzentration an K_2CO_3 im Sol war $5 \cdot 10^{-5}$ molar und die von $NH_2OH \cdot HCl$ $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ g/ccm. Tabelle I zeigt Messungen der magnetischen Doppelbrechung von einigen blauen Solen, deren äquivalente Durchmesser $2r = 16\,m\mu$, $32\,m\mu$ und $48\,m\mu$ betragen.

Tabelle I.
Rohrlänge 2,60 cm; $\lambda = 7000$ Å; Feldstärke 20000 Gauss.

2 r	c · 10⁵	Δ
16	8,0	0′
32	4,0	0′
48	4,0	<0,5′

Die magnetische und mechanische Doppelbrechung ist sehr klein. Gleichzeitig in neutralen Lösungen dargestellte rote Sole zeigen beträchtlich größeren Effekt als die blauen. Tabelle II enthält einige Messungen im magnetischen Feld.

Tabelle II.
Rohrlänge 2,60 cm; $\lambda = 7000$ Å; Feldstärke 20000 Gauss.

2 r	c · 10⁵	Δ
30	8,0	1,7′
74	8,0	21,0′

Mittels der blauen Sole als Keime wurde eine Reihe von Sekundärsolen nach der H_2O_2-Methode dargestellt, Durchmesser der Partikeln etwa 80 mμ, 96 mμ und 140 mμ. Auch diese zeigen sehr geringe magnetische und mechanische Doppelbrechung. Der magnetische Effekt beträgt für so große Partikeln wie 140 mμ nur einige Bogenminuten (Tabelle III), während der entsprechende Wert für Sole mit roten Keimsolen hergestellt nach Graden zählt (Tabelle IV).

Tabelle III.
Rohrlänge 2,60 cm; $\lambda = 7000$ Å; Feldstärke 20000 Gauss.

2 r	c · 10⁵	Δ
80	8,0	<0,2′
96	8,0	0′
140	8,0	2,6′

Tabelle IV.
Rohrlänge 2,60 cm; $\lambda = 7000$ Å; Feldstärke 20000 Gauss.

2 r	c · 10⁵	Δ
89	8,0	46,0′
111	8,0	65,0′

Wie schon erwähnt, schlagen die mit Hydrazinhydrat-hydrochlorid hergestellten blauen Sole beim Erhitzen auf etwa 100° in Rot um. Ein blaues Sol wurde in zwei Teile geteilt und der eine davon während einer Minute auf etwa 100° erwärmt, worauf man die rote Lösung sich abkühlen ließ. Die Messung des magnetischen Effektes ergab für die so erhaltenen roten Sole eine Doppelbrechung von derselben geringen Größe wie bei den ursprünglichen blauen Solen. Das gilt auch von aus der blauen und roten Hälfte hergestellten Sekundärsolen. Einige Ergebnisse finden sich in Tabelle V, wo 2 r = Durchmesser (mμ), c = Konzentration (g pro ccm), Δ = Phasendifferenz (Bogenminuten), λ = Lichtwellenlänge (ÅE.).

Tabelle V. Magnetische Doppelbrechung von Goldsolen.
Rohrlänge 2,60 cm; $\lambda = 7000$ Å; Feldstärke 20000 Gauss.

2 r	c · 10⁵	Max.Abs. (Å)	Δ	Farbe des Keimsols
117	8,0	5000	0,5′	rot
124	8,0	6500	3,5′	blau
77	8,0	5000	2,0′	rot
82	8,0	6500	0,2′	blau
96	8,0	5000	0′	rot
96	8,0	6500	0′	blau

Jedes Sol ist charakterisiert durch das Spektralgebiet, wo das Absorptionsmaximum des Keimsols liegt. Die magnetische Doppelbrechung der drei Paare

$$2r = \begin{cases} 117\ m\mu; \\ 124\ m\mu; \end{cases} \quad 2r = \begin{cases} 77\ m\mu; \\ 82\ m\mu; \end{cases} \quad 2r = \begin{cases} 96\ m\mu \\ 96\ m\mu \end{cases}$$

ist offenbar unbeträchtlich. Zwischen den aus dem blauen Sol und der roten Hälfte des Keimsols hergestellten Sekundärsolen läßt sich kein Unterschied erkennen.

Die Unauffindbarkeit von mechanischer Doppelbrechung in den blauen Solen und den aus diesen hergestellten Sekundärsolen scheint darauf hinzuweisen, daß die Partikelnasymmetrie im Verhältnis zu der der roten Sole gering ist. Nach der Theorie von Gans ist die blaue Farbe auf ellipsoide Form der Partikel zurückzuführen. Man darf wohl schließen, daß diese Theorie hier nicht zutrifft. Das kann entweder auf unrichtigen Voraussetzungen der Theorie beruhen oder darauf, daß die Partikeln nicht die ihr entsprechende Struktur haben. Im folgenden führe ich einige Versuche an, welche für Vorliegen der zuletzt erwähnten Annahme sprechen.

In einer besonderen Untersuchung habe ich die Lichtabsorption dieser blauen Sole mit Zusatz von verdünnter Salzsäure bestimmt. Dabei fand sich beträchtliche Abnahme der Absorption im Rot. Die Farbe der Sole geht von Blau in Rot über und es erfolgt keine Änderung der Partikelzahl. Von Koagulation oder Peptisation kann keine Rede sein, sondern es muß eine Strukturänderung der Partikeln vorliegen. Möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich ist die Vermutung, daß unter dem Einfluß von Salzsäure eine plötzliche Umbildung der mechanischen Struktur der Goldpartikel erfolgt oder sich eine andere allotrope Form des Goldes bildet. Durch Impfversuche gelang mir der Nachweis, daß die Partikeln dieser blauen und roten Sole nicht aus derselben Substanz bestehen. Tatsächlich können diese blauen Sole in alkalischer Lösung keine Keimwirkung entfalten, wohl aber die roten.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß die Partikeln der blauen Sole wenigstens zum Teil aus einem der Oxyde des Goldes bestehen. So erklärt sich leicht die Verschiebung der Absorptionskurve und die Farbänderung nach Zusatz von HCl. Vielleicht fällt dadurch auch etwas Licht auf die oben mitgeteilten Ergebnisse der Doppelbrechung der blauen Sole. Wie bekannt, treten die Metalloxyde gewöhnlich in einem Zustande auf, den man früher als amorph bezeichnete, und wir wissen, daß es sich dabei um Mikrokristalle handelt, nur daß diese sehr klein sind. Bereitet man sekundäre Sole in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so besteht das erste Stadium des Vorganges vermutlich im Übergange von Aurooxyd in metallisches Gold. Die Originalstruktur bleibt dabei wahrscheinlich erhalten und die Asymmetrie der Sekundärpartikeln wird auch klein.

Zu dieser Hypothese steht die Analyse der blauen Sole von Reitstötter (loc. cit.) in Widerspruch. Weder nach Abfiltrieren der dispersen Phase über eine Kollodiummembran, noch nach Koagulation in einem Neubauertiegel und Behandlung mit Salzsäure konnte mehr als eine Spur von aus Aurooxyd stammendem Gold in Lösung gefunden werden. Doch ist zu bedenken, daß die Goldoxyde, besonders das Aurooxyd, sehr instabil sind. F. H. Campbell (12) hat Au_2O meßbar löslich in verdünnter HNO_3 gefunden und nimmt an, daß die Lösung stark als Nitrat ionisiert sei. Mittels einer Zelle mit Goldelektrode in einer solchen Auronitratlösung und Normalelektrode konnte er das Potential Au 1 n Au zu 1,5 Volt bestimmen. Dieser sehr hohe Wert drückt die Abneigung des Goldes gegen Bildung von Verbindungen aus. Der Dissoziationsdruck von Au_2O muß bereits bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich sein, das Oxyd liegt also in instabilem Zustande vor. Es ist gar nicht unmöglich, daß schon mechanische Wirkung beim Filtrieren den Zerfall des Oxydes hervorzurufen vermag. Bei allen Darstellungsverfahren ist das gebildete Aurooxyd stets durch seine Zerfallsprodukte verunreinigt.

Um diese Sole mit Röntgenstrahlen zu studieren habe ich versucht, sie durch Verdampfen unter vermindertem Drucke einzuengen. Diese Operation verändert immer den Charakter des Sols, und ich fand, daß nach Wiederverdünnen des Sols eine gewisse Menge der Partikeln als Keime in alkalischer Lösung wirken kann. Andrerseits weichen die Debye-Diagramme von den an Goldsolen erhaltenen ab. Man kann schließen, daß die Partikeln der ursprünglichen blauen Sole wenigstens zum Teil aus einem der Goldoxyde bestehen.

Zusammenfassung.

Die Eigenschaften verschiedener Arten von blauen Goldsolen wurden besprochen. Die durch Reduktion einer neutralen oder alkalischen Aurichloridlösung erhaltenen blauen Sole wurden nach verschiedenen Methoden untersucht: Keimmethode, magnetische Doppelbrechung usw. Es darf geschlossen werden, daß diese Sole wenigstens zum Teil aus einem der Oxyde des Goldes bestehen.

Literatur.

1. G. Mie, Ann. Physik (4) **25**, 943 (1923).
2. A. Lampa, Wien. Ber. IIa **118**, 867 (1909).
3. N. Pihlblad, Dissertation (Upsala 1918).
4. Y. Björnståhl, Accidental Double Refraction in Colloids (Upsala 1924).
5. J. N. Mukherjee und B. C. Papaconstantinou, J. Chem. Soc. **117**, 1563 (1920).
6. J. Reitstötter, Kolloid-Beih. **9**, 247 (1918).
7. B. Pogany, Ber. dtsch. physik. Ges. **18**, 298 (1916).
8. V. Kohlschütter und E. Fischman, Liebigs Ann. **387**, 86 (1912).
9. V. Kohlschütter und A. Noll, Z. Elektrochem. **18**, 419 (1922).
10. A. Gutbier, Z. anorg. allg. Chem. **32**, 348 (1902); **31**, 448 (1902).
11. R. Gans, Ann. Physik (4) **37**, 881 (1912).
12. F. H. Campbell, Trans. Faraday Soc. **3**, 24. Mai (1907).

Aus dem Physikalisch-chemischen Universitäts-Institut Upsala (Vorstand: Prof. Dr. The Svedberg).

Über ein einfaches Couette-Viskosimeter mit Thermostateinrichtung sowie einige Versuche, mittels dessen die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität anisotroper Flüssigkeiten zu untersuchen.

Von Y. Björnståhl und O. Snellman.

(Eingegangen am 18. November 1938)

I.

Für die relative Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten ist das bequemste Instrument das Kapillarviskosimeter. In den Kapillaren variiert indessen das Geschwindigkeitsgefälle mit dem Abstand von der Achse zwischen Null und einem Maximalwert. Tritt Strukturviskosität auf, so ergeben sich für die verschiedenen Schichten in den Kapillaren Viskositäten von ungleicher Größe. Nach Wo. Ostwald (1) scheint allerdings das Druckviskosimeter vom Kapillartyp auch in diesem Falle ein einigermaßen gutes Übersichtsbild der Verhältnisse liefern zu können, wenn auch die Korrektionen oft groß sind [vgl. Philippoff (2)]. Doch läßt sich nicht bestreiten, daß das Couette-Viskosimeter mit seinem wohldefinierten Geschwindigkeitsgefälle prinzipiell einfacher ist und in gewissen Fällen, z. B. dem in Teil II beschriebenen, die einzige rationelle Lösung darstellt.

Der unten beschriebene Apparat ist auch für Messung der Viskosität von solchen Flüssigkeiten bestimmt, deren mechanische Doppelbrechung nach der Methode von Kundt (3) studiert wird. In diesem Falle ist die Flüssigkeit zwischen einem festen und einem rotierenden Zylinder eingeschlossen. Es dürfte gewisse Vorteile bieten, die hydrodynamischen Versuchsanordnungen in beiden Fällen einander analog zu machen.

Das Couette-Viskosimeter besteht bekanntlich aus einem äußeren rotierenden zylindrischen Behälter, in dem ein innerer Zylinder an einem Torsionsfaden aufgehängt ist. In den Zwischenraum kommt die zu untersuchende Flüssigkeit. Der innere Zylinder ist axial von zwei festen Zylindern von gleichem Durchmesser umgeben. In manchen Ausführungen ruht er unten auf einem Zapfen. Bei den oft ansehnlichen Dimensionen des Apparates — das von Couette (4) benutzte Exemplar hatte einen Durchmesser des inneren Zylinders von 28,8 cm — dürfte Lagerreibung keine nennenswerte Rolle spielen. Weniger gut steht es um die Möglichkeiten, die Temperatur zu variieren. Da der äußere Zylinder rotiert und unten von einem Lager getragen ist, stößt der Aufbau eines Thermostaten auf Schwierigkeiten. Man könnte freilich an einen rotierenden Thermostaten denken, doch würde bei einem solchen die Energiezuführung zum Heizkörper recht komplizierte Anordnungen erfordern.

Stehen nur begrenzte Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so muß man die Apparatdimensionen verkleinern, was seinerseits jedoch zu Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit führt. Der Zapfen am inneren Zylinder muß natürlich wegfallen, um Verunreinigung durch Schmiermittel zu vermeiden und die Lagerreibung auszuschalten, die nunmehr verhältnismäßig beträchtlich wird. Infolgedessen machen sich Einrichtungen für rationelle Zentrierung nötig. Im nachstehenden wird eine einfache Apparatur beschrieben, welche für kleine Flüssigkeitsmengen bestimmt und mit Thermostateinrichtung ausgestattet ist, so daß sie auch für Schmelzen oder bei tiefen Temperaturen verwendet werden kann.

Die Konstruktion geht aus Fig. 1a hervor. Der äußere Zylinder bestand aus einem Jenaer

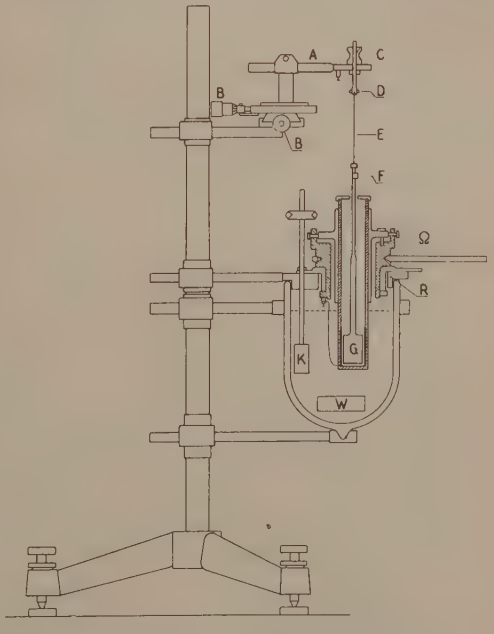


Fig. 1a. Viskosimeter mit Thermostatenanordnung.

Glasrohr KPG mit Präzisionskaliber mit der Länge 13 cm und dem Durchmesser 1,5 cm. Die ihn aufnehmende drehbare und zentrierbare Aufhängeanordnung bestand aus einer stramm auf ihm sitzenden Hülse, die ihrerseits mit einer mittels Zentrierungs- und festen Schrauben auf dem Umtriebsrade Ω ruhenden Messingscheibe verbunden war. Dieses ist auf dem Ring R gelagert, welcher mit dem Stativ fest verbunden ist und das ganze eigentliche Viskosimeter trägt. Die Lagerflächen sind geschliffen. Beim Versuch muß die Achse des äußeren Zylinders mit der Rotationsachse der Aufhängeinrichtung zusammenfallen. Ein genau in das Glasrohr passender geschliffener stählerner Dorn wurde in dieses eingeführt und die Justierung mit Hilfe eines Indikators vorgenommen. Die weiter erforderliche lotrechte Einjustierung der Rohrachse mit Hilfe des Dorns, einer Wasserlibelle und der Stativstellschrauben.

In den zentrierten Zylinder wurde sodann der aus vernickeltem Messing bestehende innere Zylinder (G) eingesenkt, dessen Form aus Fig. 1 a zu ersehen ist. Dieser Zylinder trägt einen Spiegel für Skalenablesung und hängt an einem in dem Einspannfutter D festgeklemmten Phosphorbronzedraht E von 0,2 mm Durchmesser. D ist in dem von einem Kreuzschlitten getragenen Torsionskopfe C befestigt. Durch Verschiebung des Kreuzschlittens mittels der Mikrometerschrauben B ließ sich der Zylinder G leicht zentrieren. Um Inkonstanz des Ausschlages infolge kleinerer Störungen von außen zu verhindern wurde eine Dämpfungsanordnung angebracht. Diese bestand aus einem dünnen gebogenen Glasfaden, dessen Flügel in einen Behälter mit Paraffinöl tauchte.

Als Thermostat diente ein Dewargefäß mit Paraffinöl. Dieses wurde elektrisch geheizt (W) und mittels des Rührers (K) durchgemischt. Die Temperatur wurde mit einem auf 0,2° C geteilten Quecksilberthermometer gemessen. Schwierigkeiten der Temperaturkonstanz traten nicht auf.

Der äußere Zylinder wurde mittels Kautschukriemen von einem Motor aus in Umlauf gebracht, dessen Umdrehungszahl innerhalb weiter Grenzen verändert werden konnte. Damit er gleichmäßig umlaufen sollte, wurde er von einer Akkumulatorbatterie gespeist. Die Umdrehungszahl wurde mit einer handbetätigten Stoppuhr oder stroboskopisch ermittelt. Die Skalenablesung erfolgte zwecks Vermeidung einer Ausschlagskorrektur an einer halbkreisförmig gebogenen Skala vom Durchmesser 648 mm. Eine Schutzplatte über dem Zylinder mit Durchlaß für den Rotor schließt Wärmekonvektion im Rohr aus. Die Versuche wurden vorläufig ohne die festen Schutzzylinder gemacht, welche die Endkorrektion eliminieren sollen, einerseits weil leicht Störungen durch Adhäsionserscheinungen zwischen den Stützen und dem beweglichen inneren Zylinder auftreten, anderseits mit Rücksicht auf die Reinigung. Zur Ermöglichung der Berechnung der Endkorrektur konnte über dem inneren Zylinder eine Platte in dem Abstande angebracht werden wie dem der unteren Grenzfläche des Innenzylinders von der Bodenebene. Die Platte ist mit dem äußeren Zylinder fest verbunden.

Hat der äußere Zylinder den Radius R_2, der innere den Radius R_1 und die Höhe l, und die Schicht oben und unten die Höhe b (Fig. 1 b),

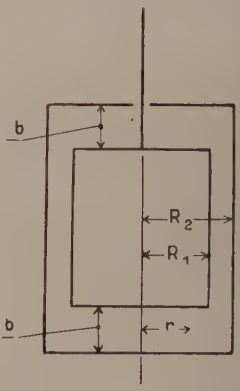


Fig. 1 b.

so wird das Moment an der Zylinderfläche

$$M = \frac{4\pi l \eta \Omega}{1/R_1^2 - 1/R_2^2},$$

wo η die Viskosität, Ω die Winkelgeschwindigkeit. Das Geschwindigkeitsgefälle in der Schicht b hängt vom Abstand r vom Zentrum ab

$$g = \frac{dv}{dy} = -\frac{r\Omega}{b},$$

die entsprechende Schubspannung ist also

$$\varepsilon = \frac{\eta' r \Omega}{b},$$

wo η' die Viskosität im Abstande r vom Zentrum bedeutet. Das Moment an Ober- oder Unterseite des Zylinders ist

$$M' = -\int_0^R 2\pi r^2 \varepsilon \, dr = -\frac{2\pi\Omega}{b}\int_0^R \eta' r^3 \, dr = -\frac{\pi}{2}\frac{b^3}{\Omega^3}\left\{[\eta' g^4] - \int_{\eta_0}^{\eta_R} g^4 \, d\eta'\right\}.$$

Bedeutet θ die Drehung des inneren Zylinders und k den Torsionskoeffizienten, so gilt

$$M + 2M' = k\theta.$$

Für passend gewählte Werte von b darf M' als Korrektionsterm betrachtet werden. Ist die Strukturviskosität nicht zu stark ausgesprochen, so kann η durch Näherung und graphische Integration gefunden werden.

Bei großer Strukturviskosität dürften ein Innenzylinder nach Reiner (5) oder gewöhnliche achsiale Schutzzylinder vorteilhafter sein.

Die Formeln sind selbstverständlich nur innerhalb der Turbulenzgrenze korrekt, die nach Mallock[1]) (6) geschrieben werden kann

$$\Omega \leq \frac{1900\,\eta}{R_2(R_2 - R_1)\varrho},$$

wenn ϱ die Dichte ist.

Den verwendeten Substanzen und der Differenz R_2—$R_1 = 0{,}1$ cm resp. R_2—$R_1 = 0{,}2$ cm entspricht ein Wert der Umlaufzahl von 30 resp. 15 pro sec. Bei den Messungen betrug diese Zahl < 1 U/sec.

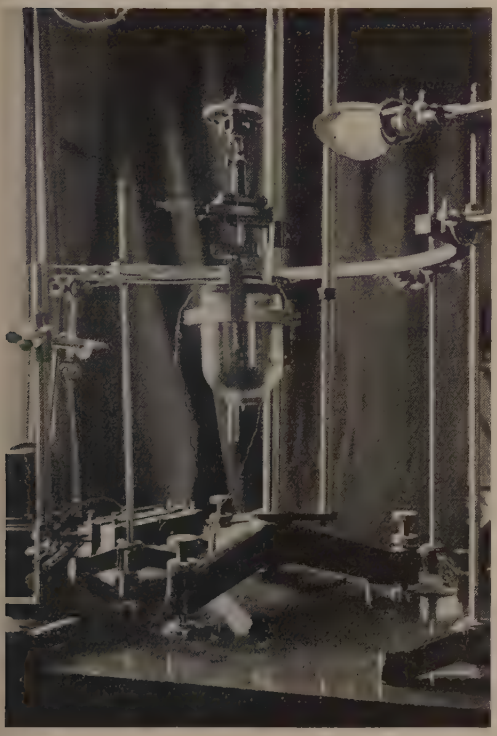


Fig. 2. Apparateaufbau.

[1]) Vgl. auch Taylor (7).

Substanzen.

Die untersuchten Stoffe waren p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol. Diese sind bei Zimmertemperatur fest und anisotrope Flüssigkeiten in den Temperaturintervallen 137,5° bis 168° resp. 115,1° bis 135,0°.

Die von Kahlbaum bezogenen Substanzen wurden durch wiederholte Umkristallisation aus warmem Eisessig gereinigt. Die eingeführten Mengen wurden abgewogen.

Messungen.

Bei Schenck (8) finden sich von Eichwald nach Ostwald's Kapillarenmethode gemessene Werte der Viskosität von p-Azoxyphenetol und -anisol für verschiedene Temperaturen. Diese lassen sich mit unserem Ergebnis vergleichen, da die Werte oberhalb des Klärungspunktes, wo die Brown'sche Bewegung die übrigen auf die Molekeln wirkenden Kräfte überwiegt, für beide Methoden die gleiche Größe haben. Die hier erhaltenen Viskositätswerte zeigen gute Übereinstimmung mit den von Schenck gefundenen (Tabelle I). Das deutet auf Strukturgleichheit der Flüssigkeit in beiden Fällen. Die nach Meyer's Methode erhaltenen Werte (9) liegen dagegen bedeutend höher, wahrscheinlich wegen nicht vollständiger Orientierung.

Tabelle I. Vergleich der mit Couette-Viskosimeter und Kapillarviskosimeter an p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol erhaltenen Ergebnisse. Werte bezogen auf Wasserviskosität als Einheit.

Azoxyphenetol			Azoxyanisol		
T	η*	η**	T	η*	η**
145°	73	72	120°	137	136
155°	69	68	125°	127	132
165°	64	63	130°	126	122
171°	100	100	135°	173	173

*) Nach Eichwald (8).
**) Reduziert auf Übereinstimmung mit Eichwald's Daten oberhalb des Klärungspunktes.

Bei Prüfung des Verhältnisses zwischen Umlaufsgeschwindigkeit und Ausschlag ergab sich im Rahmen des Versuches (0,1—0,8 U/sec) Konstanz sowohl für R_2—$R_1 = 0{,}2$ wie für R_2—$R_1 = 0{,}1$. Hinsichtlich der Zähigkeit strukturviskoser Substanzen lassen sich bekanntlich für zunehmendes Geschwindigkeitsgefälle drei Gebiete unterscheiden. Im ersten nimmt die

Viskosität ab, im zweiten bleibt sie konstant, während sie im dritten, dem der Turbulenz, mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten zunimmt, vgl. Wo. Ostwald (10). Wahrscheinlich ist demnach der dem Strukturviskositätsgebiete entsprechende Geschwindigkeitsgradient schon bei den kleinsten verwendeten Umlaufzahlen überschritten worden. Eine theoretische Behandlung von hierhergehörenden Problemen mesomorpher Flüssigkeiten hat A. Anzelius (11) gegeben.

Um zu sehen, ob sich ein elastischer Effekt auf die Drehung des inneren Zylinders geltend machen könne, wurden einige Versuche gemacht, dem äußeren ein sehr geringes Drehmoment zu erteilen. Sie verliefen jedoch ergebnislos.

II.

Björnståhl hat einen Zusammenhang zwischen elektrischer Feldstärke und scheinbarer Viskosität gewisser kristallinischer Flüssigkeiten nachgewiesen (9). Ein der Sättigung für eine gewisse Feldstärke entsprechender Wert der Viskositätserhöhung schien vorhanden zu sein. Indes war die benutzte Versuchsanordnung ziemlich primitiv, sie bestand aus einer an einem Torsionsfaden hängenden Metallplatte oberhalb einer zweiten Platte. Beide Platten erhielten eine Potentialdifferenz und aus dem beobachteten Dekrement ließ sich die Viskosität berechnen. Die Viskosität in der anisotropen Flüssigkeit zwischen den Platten ist aber nicht konstant, sondern variiert während des Schwingens der oberen Platte, weil sie vom Geschwindigkeitsgradienten abhängt. Auch in derselben Schicht ist die Viskosität nicht konstant.

Da das Phänomen für die Aufklärung der Struktur dieser Flüssigkeiten von Wichtigkeit ist, schien die Weiterführung der Untersuchung unter hydrodynamisch besser definierten Bedingungen Interesse zu haben.

Der oben beschriebene Couette-Apparat wurde folgendermaßen abgeändert. Die Innenseite des rotierenden Zylinders erhielt eine Auskleidung von Platinblech. Die Anordnung war von der KPG-Abteilung in Jena so gut ausgeführt, daß die Abweichungen des Durchmessers zwischen dem bekleideten Teile des Glasrohrs und den übrigen geringer war als $^1/_{100}$ mm. Die Unterlage A hatte Porzellanisolation.

Es wurden Versuche mit Gleich- und mit Wechselspannung vorgenommen, bei dieser mit der Frequenz 50 Hertz und 1200 Hertz. Die Gleichspannung wurde einer an das Stadtnetz angeschlossenen Potentiometerschaltung entnommen. In der Leitung lag ein Polwender. Die Wechselspannung von 50 Hertz lieferte ein regulierbarer Autotransformator mit Anschluß an das auf ca. 1 Proz. spannungskonstante Netz. Die Spannungskurve war rein sinusförmig. Die Spannung mit der Frequenz 1200 Hertz kam von einem an einen Hochfrequenzgenerator von Hartmann und Braun angeschlossenen Transformator. Diese Spannungskurve war nicht frei von Oberschwingungen. Als Meßinstrument diente ein Hartmann und Braun'sches Voltmeter vom Dynamometertyp und bei 1200 Hertz ein Hitzdrahtinstrument.

Ändert sich die Viskosität unter Einwirkung der angelegten Spannung, so ergibt sich, da das Feld nur im Raume zwischen den Zylinderflächen wirkt, näherungsweise

$$M_e + 2M' = k\,\theta_e$$
$$M_e - M = k\,(\theta_e - \theta)$$
$$\Delta\eta = \eta_e - \eta = A\left(\frac{\theta_e - \theta}{\Omega}\right).$$

Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Feldstärke bei p-Azoxyphenetol ergibt sich aus Fig. 3. Die Messungen sind mit Gleichspannung bei 145° C ausgeführt, η_e ist in willkürlicher Einheit ausgedrückt. In absolutem Maße kann η_e aus

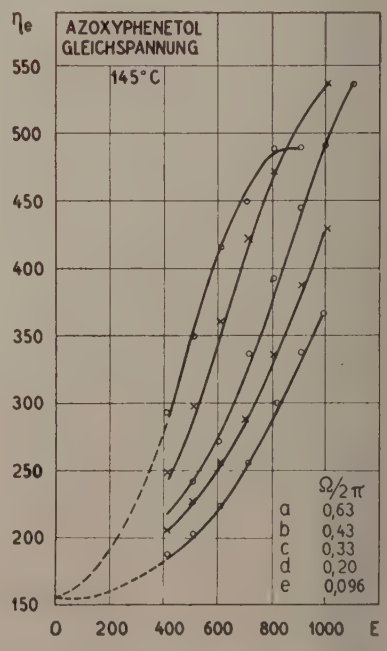


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Feldstärke und Viskositätseffekt.

dem Werte für $E = 0$ und den in der Arbeit angegebenen Viskositätswerten erhalten werden. Der Effekt setzt ein bei einem Feld von ungefähr 200 Volt pro cm und wächst rasch mit der Feldstärke. Eine Reihe mit verschiedenen Umlaufsgeschwindigkeiten vorgenommener Messungen ist durch die Kurven a, b, c, d, e im Diagramme dargestellt. Bei kleiner Umlaufgeschwindigkeit scheint ein Sättigungswert erreicht zu werden: Kurve e, bei etwas höherer zeigt sich nur eine Andeutung dieser Erscheinung: Kurven d und c, während bei den höchsten irgendwelche Tendenz gegen Sättigung nicht festzustellen ist.

Die Beziehung zwischen Viskositätsänderung $\Delta\eta$ im Feld und Umlaufsgeschwindigkeit $\Omega/2\pi$ ist in Fig. 4 für verschiedene Feldstärken veranschaulicht. Mit der Umlaufsgeschwindigkeit fällt der Effekt schnell ab. Soweit die Messungen reichen, ist die Änderung bei höheren Feldstärken deutlicher ausgeprägt.

Als Beispiel sei eine Messungsreihe an Azoxyphenetol mit Wechselspannung von 50 Hz angeführt (Tabelle II). Die Versuche sind bei 145° C mit $R_2 - R_1 = 0{,}2$ cm vorgenommen. E = Volt/cm, $\Omega/2\pi$ U/sec $\Delta\eta$ Viskositätserhöhung,

$$c' = \frac{\Delta\eta\,\Omega\,10^4}{2\pi E^2}.$$

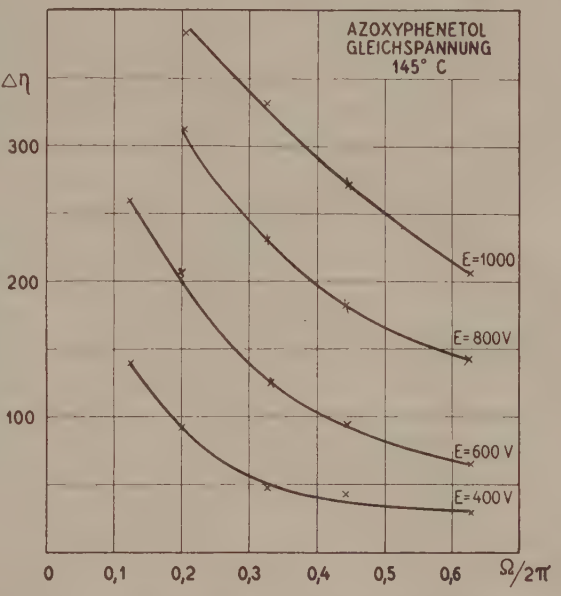


Fig. 4. Zusammenhang zwischen Viskositätseffekt und Umlaufgeschwindigkeit bei konstantem Feld.

Tabelle II. Elektrischer Viskositätseffekt in p-Azoxyphenetol.

E	$\frac{2\pi}{\Omega} = 1{,}59$		$\frac{2\pi}{\Omega} = 2{,}16$		$\frac{2\pi}{\Omega} = 3{,}06$		$\frac{2\pi}{\Omega} = 4{,}94$	
	$\Delta\eta$	C_1'	$\Delta\eta$	C'	$\Delta\eta$	C_1'	$\Delta\eta$	C_1'
400	9	0,35 *	22	0,64 *	35	0,71	54	0,72
500	21	0,53 *	41	0,76	64	0,84	112	0,90
600	36	0,63	64	0,82	96	0,87	162	0,95
700	55	0,71	97	0,92	138	0,86	216	0,89
800	83	0,82	134	0,97	177	0,86	271	0,85
900	108	0,83	149	0,85	216	0,87	311	0,78
1000	138	0,87	177	0,82	262	0,86	344	0,70
		0,77		0,86		0,84		0,83

* In Mittelwert nicht berücksichtigt.

Die Messungen der Viskositätsänderung im elektrischen Felde sind mit verhältnismäßig niedrigen Geschwindigkeitsgradienten vorgenommen. In erster Näherung zeigen sie recht einfaches Verhältnis der meßbaren Größen.

Der Effekt bei einem bestimmten Felde scheint der Umlaufsgeschwindigkeit invers proportional zu sein, siehe Fig. 5. Man vergleiche das Verhalten in strukturviskosen Flüssigkeiten. Die Feldabhängigkeit scheint nahezu quadratisch zu sein (Fig. 6). Die obenstehenden Versuchsergebnisse lassen sich in die Formel zusammenfassen

$$\Delta\eta = c\,\frac{E^2}{\Omega\,T},$$

wo $\Delta\eta$ Viskositätserhöhung, Ω Winkelgeschwindigkeit, E Feldstärke (Volt/cm), T Temperatur, c eine von der Frequenz abhängige Konstante.

Infolge von Kataphoreseeffekten usw. variiert c etwas von einer Messungsreihe zur anderen. Bei höheren Umlaufszahlen trifft die Formel besser zu. Ersichtlich tritt bei diesen vollständigere Zerstörung eventuell in der Flüssigkeit gebildeter Strukturen ein.

Irgendein Relaxationsphänomen ließ sich weder bei der Ausbildung des Effektes noch bei

seinem Verschwinden entdecken. Oberhalb des Klärungspunktes fand sich überhaupt kein Effekt.

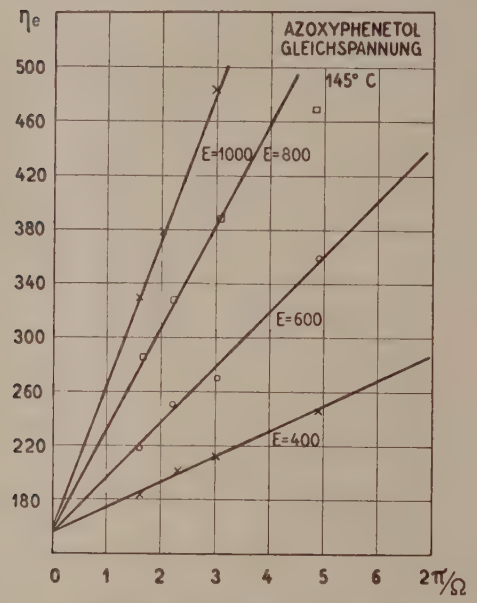


Fig. 5. Darstellung des linearen Zusammenhanges zwischen Viskositätseffekt und $1/\Omega$.

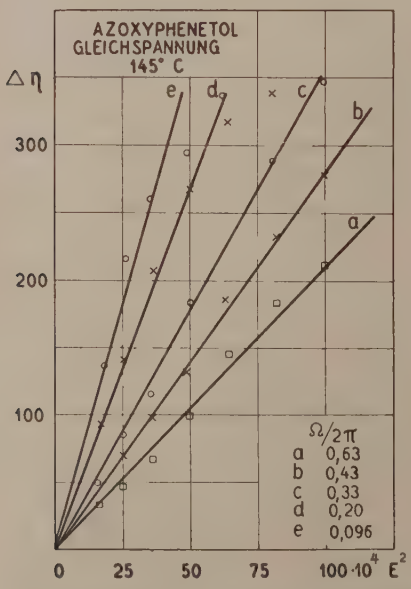


Fig. 6. Darstellung der quadratischen Feldabhängigkeit des Viskositätseffektes.

Mit p-Azoxyanisol ergeben sich völlig analoge Zusammenhänge und Kurven.

Mit Wechselspannung ist der Feldeinfluß auf die Viskosität geringer als mit Gleichspannung. Er hat den kleinsten Wert bei 1200 Hertz und scheint also mit wachsender Frequenz abzunehmen. Bei p-Azoxyphenetol ist er geringer als bei p-Azoxyanisol.

Die theoretische Behandlung des Effektes soll einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben. Doch wollen wir schon hier einige Daten und Gesichtspunkte anführen, welche bei der Erklärung des Phänomens berücksichtigt werden müssen. Da der Effekt, wie erwähnt, oberhalb des Klärungspunktes nicht nachweisbar ist, muß er mit der mesomorphen Struktur der Flüssigkeit in Zusammenhang stehen. Nun haben Björnståhl und Snellman (12) einen ähnlichen Effekt an gewissen gewöhnlichen isolierenden Flüssigkeiten und kolloiden Lösungen nachgewiesen, in diesen Fällen wird er aber erst bei Feldstärken der Größenordnung 10000 Volt/cm merklich, während er bei den nematischen Flüssigkeiten schon bei 100 V/cm auftritt.

Kolloide und mesomorphe Flüssigkeiten sind einander insofern nicht gleichartig, als bei den letztgenannten die Brown'sche Bewegung bezüglich der Behandlung vieler Probleme außer Acht gelassen werden darf.

Läßt man eine nematische Flüssigkeit, z. B. p-Azoxyphenetol, unter solchen Umständen strömen, daß sich ein Geschwindigkeitsgefälle ausbildet, so zeigt das elektrische Leitvermögen Abnahme in der Richtung des Gradienten (9). Dieses wurde natürlich unter so niedriger Spannung bestimmt, daß das Feld an sich keinerlei Wirkung hatte. Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung im Magnetfeld (13) kann man den Schluß ziehen, daß die Struktur verzerrt wird, so daß die längste Achse der Molekeln resp. der Schwärme eine gewisse Tendenz zu senkrechter Einstellung gegen den Gradienten zeigt. Doch ist wohl ein Hinweis darauf am Platze, daß die in beiden Fällen ausgebildeten Strukturen nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Im Magnetfeld entsteht eine statische Struktur, unter dem Einflusse eines Geschwindigkeitsgradienten dagegen eine dynamische.

Die Frage der Orientierung von Elementarpartikeln, Molekeln oder Schwärmen in einem elektrischen Felde ist Gegenstand lebhafter Diskussion gewesen. Die Wirkung ist zweifellos sehr groß bei nematischen Flüssigkeiten, wie aus Messungen der elektrischen Doppelbrechung (14),

bei welcher in gewissen Fällen Sättigung nachgewiesen wurde, hervorgeht. Man hat die Annahme gemacht, daß in einer nematischen Flüssigkeit die Molekelachse aus folgenden Gründen Neigung zu transversaler Einstellung im elektrischen Felde hat. Im magnetischen Feld ist Verminderung der Dielektrizitätskonstante beobachtet worden, was beweist, daß $\varepsilon_p < \varepsilon_e$, wenn ε_p die zur Molekelachse parallele Dielektrizitätskonstante bedeutet. Im elektrischen Felde ist demnach transversale Orientierung zu erwarten, da diese einem Minimum der potentiellen Energie entspricht. Von der Orientierungshypothese ausgehend kann man aus unseren Messungen der Feldabhängigkeit der Viskosität schließen, daß das elektrische Feld der Einstellung durch das Geschwindigkeitsgefälle entgegenwirkt und für Einstellung parallel zum Felde prädisponiert. Gemeinsame Einwirkung sollte zu Viskositätsverminderung führen. Es erfolgt also Einstellung der Molekelachse parallel zur Feldrichtung, obwohl $\varepsilon_p < \varepsilon_e$. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den Schlüssen, die sich aus Kasts (15) Röntgenuntersuchungen der Einstellung im elektrischen Feld sowie aus den Dipolmomentmessungen von Jezewski (15) ableiten lassen. Auch diese weisen auf longitudinale Orientierung hin[2]). Bei Beurteilung der Ursache hierfür hat man indessen Rücksicht auf die Wanderung von Sphärolithen zu nehmen, welche in nematischen Flüssigkeiten vorkommen kann. Bei mikroskopischen Beobachtungen an p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol in einem homogenen elektrischen Felde fand Björnståhl (14) Bewegung von kleinen Sphärolithen in der Flüssigkeit mit der Feldrichtung und gegen diese. Das Phänomen kann mit der Ausbildung von Raumladungen in der Flüssigkeit zusammenhängen. Diese Wanderung ist es, welche die Struktur zerstört und eine neue bildet, d. h. Orientierung zu Stande bringt. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Björnståhl und Snellman über gewöhnliche Flüssigkeiten zu schließen, scheint Momentübertragung durch Ionenwanderung an und für sich zur Erzielung der großen Viskositätsänderung mit dem Feld nicht auszureichen (12).

[2]) Fredericksz und Zwetkoff (17) sind bei ihren Untersuchungen zum entgegengesetzten Resultate gekommen, gegen ihre Versuchsanordnung lassen sich aber schwerwiegende Einwände erheben. Die Elektroden in ihrer Apparatur waren mit Glas isoliert, was zu Abhängigkeit des wirksamen Feldes in der Flüssigkeit vom Verhältnis der Leitfähigkeiten von Glas und Flüssigkeit führt. Der Hauptteil des Potentialabfalles kommt in das Glas zu liegen. Auf Messungen solcher Art und darauf begründete Schlüsse Rücksicht zu nehmen besteht kein Anlaß.

Möglicherweise spielt dieser Vorgang auch hinsichtlich nematischer Flüssigkeiten gegenüber der Strukturdeformation eine untergeordnete Rolle.

Bei niedriger Umlaufgeschwindigkeit erreicht die Viskosität einen Grenzwert (Fig. 3). Die in der Flüssigkeit durch das elektrische Feld verursachte Struktur wird durch das Geschwindigkeitsgefälle nur unbeträchtlich gestört. Das Verhalten steht in Analogie zu der Feldstärkeabhängigkeit von elektrischem Leitvermögen und Lichtabsorption in einer nematischen Flüssigkeit.

Bei höheren Umlaufgeschwindigkeiten tritt nahezu quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke auf (Tabelle II). Formell ließe sich die Erscheinung auf Grund etwa von Andrades (18) oder Eyring's (19) Theorie der Viskosität einer Flüssigkeit behandeln. Die zweitgenannte Theorie überträgt den in der chemischen Kinetik üblichen Begriff des Potentialwalles auf die Behandlung des Strömungsproblemes. Der Elementarprozeß der Strömung besteht im Übergange einer Molekel aus einer Gleichgewichtslage in eine andere über den Potentialwall hinweg. Ist in der Flüssigkeit kein Geschwindigkeitsgradient vorhanden, so diffundieren die Molekeln von rechts nach links ebenso oft wie umgekehrt. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist

$$k_1 = \frac{k\,T}{h}\,\frac{F_a}{F_n}\,e^{-\frac{\Delta E_a}{k\,T}},$$

wo k Boltzmann's Konstante, T absolute Temperatur, h Planck's Konstante, F_a eine Verteilungsfunktion der aktivierten Molekeln, F_n eine solche für die nichtaktivierten und ΔE_a die Aktivierungsenergie.

Unter der Einwirkung eines Geschwindigkeitsgradienten etwa in Richtung von unten nach oben erfolgt Verminderung der für Strömung in der Richtung von links nach rechts erforderlichen Aktivierungsenergie sowie Vergrößerung in der Richtung von rechts nach links.

Eyring findet für die Viskosität den Ausdruck

$$\eta_0 = \frac{\lambda_1 f}{2\,\lambda\,k_1}\,\mathfrak{Sin}\,\frac{f\,\lambda_2\,\lambda_3\,\lambda}{2\,k\,T},$$

wo f die Kraft pro Oberflächeneinheit, die eine Schicht gegen eine andere zu verschieben strebt, und λ, λ_1, λ_2, λ_3 Molekularabstände sind. Näherungsweise ergibt sich

$$\eta_0 = \frac{\lambda_1\,h}{\lambda^2\,\lambda_2\,\lambda_3}\,\frac{F_a}{F_n}\,e^{\frac{\Delta E_a}{k\,T}}.$$

Unter der Einwirkung des Feldes wächst die Aktivierungsenergie um aE^2.

$$\eta = \frac{\lambda_1 h}{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3} \frac{F_n}{F_a} e^{\frac{\Delta E_a + aE^2}{kT}}.$$

Auch Verteilungsfunktionen und Abstände λ_i erfahren Änderungen. Nimmt man diese als unbeträchtlich an, so wird

$$\frac{\eta}{\eta_0} = e^{\frac{aE^2}{kT}}$$

und für kleine Werte von E

$$\eta - \eta_0 = \eta_0 \frac{aE_2}{kT}.$$

Wenn also auch qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch vorhanden zu sein scheint, kann man doch die Frage aufwerfen, ob die Annahme einer monomolekularen Reaktion den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird. Die Einstellung langer Molekeln unter dem Einflusse eines Geschwindigkeitsgefälles spielt sicherlich eine fundamentale Rolle, und auf diese nimmt die Theorie keine Rücksicht. Die Wanderung infolge der Feldwirkung erzeugt in der Flüssigkeit eine gewisse Struktur, die unter dem Einflusse des Gradienten verzerrt und zerstört wird.

Aus Fig. 4 geht hervor, daß der elektrische Viskositätseffekt bei konstantem elektrischem Felde für niedrige Umlaufgeschwindigkeit groß ist und dann mit steigender Umlaufgeschwindigkeit abnimmt. Kurven verwandten Typs erhält man bekanntlich bei gewöhnlichen strukturviskosen Flüssigkeiten als Ausdruck des Zusammenhanges zwischen Viskosität und Umlaufgeschwindigkeit ohne Feldwirkung. Zwar lassen sich auch diese Kurven von dem oben erwähnten theoretischen Ansatze aus deuten, doch wollen wir uns hier auf den Hinweis beschränken, daß die Verhältnisse in beiden Fällen immerhin nicht ganz dieselben sind. Soweit das elektrische Feld in Frage kommt, ist es wohl wahrscheinlich, daß bei geringeren Umlaufzahlen die elektrische Struktur gut ausgebildet ist, während bei höheren die Gradientstruktur überwiegt.

Zusammenfassung.

Ein einfaches Couette-Viskosimeter mit Zentriervorrichtung und mit Thermostateinrichtung, welches Untersuchung bei hohen Temperaturen gestattet, wird beschrieben. Die Viskosität einiger mesomorpher Schmelzen wird gemessen. Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität der Schmelzen wird studiert. Eine einfache Beziehung zwischen dem Effekt und der Feldstärke scheint vorhanden zu sein.

Literaturverzeichnis.

1. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 190 (1927).
2. W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936).
3. A. Kundt, Wied. Ann. **13**, 110 (1881).
4. M. Couette, Ann. Chim. Phys. (6) **21**, 433 (1890).
5. M. Reiner und M. Schoenfeld-Reiner, Kolloid-Z. **65**, 44 (1933).
6. A. Mallock, Philos. Trans. A. **187**, 41 (1896).
7. G. J. Taylor, Philos. Trans. **223**, 289 (1923).
8. R. Schenk, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle (Leipzig 1905).
9. Y. Björnståhl, Physics **6**, 258 (1935).
10. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **38**, 261 (1926).
11. A. Anzelius, Über die Bewegung der anisotropen Flüssigkeiten (Upsala 1931).
12. Y. Björnståhl und O. Snellman, Kolloid-Z. **78**, 259 (1937).
13. The Svedberg, Ann. Physique **44**, 1121 (1914).
14. Y. Björnståhl, Ann. Physique **56**, 161 (1918).
15. W. Kast, Ann. Physique **83**, 391 (1927).
16. M. Jezewski, Bull. de l'Academie Polonaise d. Scienes et d. Lettres (1923).
17. V. Freederikcz und V. Zwetkoff, Acta Physiochimica URSS. **3**, 879, 895 (1935).
18. E. N. Da C. Andrade, Philos. Mag. (VII) **17**, 427 und 698 (1934).
19. J. Eyring, J. chem. Physics **4**, 283 (1936).

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Berlin (Direktor: Prof. Dr. Wehnelt).

Bestimmung der Größe und des Achsenverhältnisses von ellipsoidförmigen starren Teilchen aus der inneren Reibung von verdünnten Suspensionen.

Von Anton Peterlin [Laibach (Ljubljana), Jugoslawien].

Aus der vorliegenden ausführlichen hydrodynamischen Theorie der spezifischen Viskosität von Suspensionen starrer Ellipsoide werden die Wege zur Bestimmung der Teilchendimensionen aus der inneren Reibung erörtert. Während im Idealfall das Problem vollständig gelöst werden kann, gelingt das nicht bei den realen Suspensionen, wo die Voraussetzungen der Theorie nicht genügend erfüllt sind. Beschränkt man sich auf ungeladene Teilchen im indifferenten Lösungsmittel, so sind es die Solvatation, Quellung und Deformierbarkeit der Teilchen und die beschränkte Gültigkeit der Hydrodynamik in molekularen Dimensionen, die einer weiteren Klärung bedürfen. Durch geeignet angestellte, auf den Aussagen der entwickelten

Theorie aufgebaute Modellversuche könnte man die nötigen Grundlagen schaffen, um die Theorie auch in diesen Richtungen zu erweitern und so zu einer gesicherten Methode der Teilchenform- und Größenbestimmung aus der inneren Reibung zu gelangen.

I. Einleitung.
II. Suspensionen starrer Rotationsellipsoide.
1. Theorie der spezifischen Viskosität.
2. Bestimmung der Teilchendimensionen.
III. Reale Lösungen und Suspensionen.
1. Modellversuche.
2. Molekulare Lösungen.
3. Strukturviskose Lösungen.

a_1 = halbe Figurenachse des ellipsoidförmigen Teilchens.
a_2 = halbe Querachse.
$r = \sqrt[3]{a_1 \cdot a_2^2}$ = mittlerer Radius.
$p = a_1/a_2$ = Achsenverhältnis.
v = Volumen des Teilchens.
V = Volumen der Lösung, das dem Teilchen zur Verfügung steht.
$c = v/V$ = Volumenkonzentration.
D = Rotationsdiffusionskonstante.
q = Strömungsgefälle.
$\sigma = q/D$.
ϱ = Dichte.
η = Viskosität.
$\nu = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$.

Die Indizes l und s bedeuten das Lösungsmittel und das suspendierte Teilchen, die Indizes 0 und ∞ beziehen sich auf $\sigma = 0$ bzw. $\sigma = \infty$.

I. Einleitung.

Nachdem der Einfluß der Teilchenform auf die spezifische Viskosität (sp.V.) von verdünnten Lösungen und Suspensionen erkannt wurde, ist es öfters versucht worden, den Zusammenhang sowohl experimentell wie auch theoretisch zu erfassen[1]). Einfache Verhältnisse sind nur beim Quotienten $\nu = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ zu erwarten. Im folgenden ist allein von diesem die Rede. Zu seiner Bestimmung sind Messungen im linearen Konzentrationsgebiet auszuführen.

Die ausgedehnten Messungen der Staudinger'schen Schule haben bei fadenförmigen Molekülen und Hochpolymeren allerdings nur eine ungefähr lineare Beziehung zwischen der Kettenlänge und ν erwiesen, obwohl die Untersuchungen noch nicht als abgeschlossen anzusehen sind[2]). Der theoretischen Behandlung ist der gesamte Fragenkomplex sehr schwer zugänglich. Man muß sich von vornherein auf vereinfachte Fälle beschränken, die eine genauere Durchrechnung zulassen. Weil eine befriedigende kinetische Theorie der Flüssigkeiten bisher noch nicht vorliegt, bleibt als einzige Möglichkeit die hydrodynamische Behandlungsweise, die von Einstein[3]) in die Theorie der sp.V. eingeführt wurde. Diese setzt aber voraus, daß die Moleküle des Lösungsmittels so klein gegenüber den suspendierten Teilchen sind, daß die Suspensionsflüssigkeit (Dispersionsmittel) als Kontinuum betrachtet werden kann.

Sieht man von der mehr schematischen Behandlung der deformierbaren länglichen Teilchen ab, so sind es allein Suspensionen starrer Rotationsellipsoide, für die exakte Berechnungen vorliegen[4]). Schon G. B. Jeffery[5]), der das Problem als erster in Angriff nahm, stieß dabei auf folgende Schwierigkeit. Die sp.V. ergibt sich verschieden, je nachdem wie man die Teilchenachsen auf die Raumrichtungen verteilt. Durch die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen wird da keine Auswahl getroffen. Im Falle totaler Brown'scher Bewegung (Br. Bew.) wurde diese Unbestimmtheit durch die Annahme isotroper Richtungsverteilung behoben. Nun konnte

[1]) Vgl. die Zusammenfassung bei E. Guth und H. Mark, Erg. exakt. Naturwiss. **12**, 115 (1933); H. Staudinger, Mitteilungen über hochpolymere Verbindungen (Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. physik. Chem. usw.); W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, Helv. chim. Acta **18**, 1067 (1935); Kolloid-Z. **76**, 278 (1936); F. Eirich, H. Margaretha und M. Bunzl, Kolloid-Z. **75**, 20 (1936); E. Guth, Kolloid-Z. **74**, 147 (1936); **75**, 15 (1936); A. Dobry, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937); J. M. Burgers, II. Report on Viscosity and Plasticity; Acad. Sci. Amsterdam **16** (4), 113 (1938).

[2]) Vgl. dazu Wo. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **70**, 73 (1935), K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, loc. cit., Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **81**, 195 (1937).

[3]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289 (1906); **34**, 598 (1911).

[4]) Das hydrodynamische Grundproblem der Bewegung der Teilchen in der strömenden Flüssigkeit ist nur für den trägheitslosen Fall gelöst worden. Das bringt eine Einschränkung auf kleine Geschwindigkeiten und nicht zu große Teilchen mit sich.

[5]) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **102**, 161 (1922). Seine Lösungen gelten nur für den Fall, daß die Grundströmung als lineare Funktion der Koordination zu beschreiben ist: Dilatation und Rotation sind konstant nach Größe und Richtung in der gesamten Versuchsflüssigkeit. Praktisch lassen sich die Ergebnisse auch auf andere Strömungsarten übertragen, wenn diese Forderung wenigstens in einer gewissen Umgebung des Teilchens, auf die sich die Störung hauptsächlich beschränkt, erfüllt ist, was bei genügend kleinen Teilchen immer der Fall sein wird. Es darf aber dieser Umstand bei der Anwendung der Theorie nie außer acht gelassen werden. Störende Effekte treten am ehesten in Kapillaren auf, wie das an den Modellversuchen von F. Eirich, H. Margaretha und M. Bunzl (loc. cit.) schön zu sehen ist.

gezeigt werden[6]), daß die Berücksichtigung der Richtwirkung der Strömung einerseits und der Br. Bew. anderseits vollkommen ausreicht, um die Orientierung der Teilchen festzulegen. Dadurch wird aber auch die sp.V. der Suspension eindeutig bestimmt. Es kann somit das Problem der Berechnung der Viskositätserhöhung durch suspendierte starre Rotationsellipsoide als endgültig gelöst angesehen werden. Die bekannte Teilchenorientierung ergibt auch die vollständige Theorie der Strömungsdoppelbrechung derartiger Suspensionen, was an anderer Stelle behandelt werden soll.

Nachdem für den Idealfall starrer Rotationsellipsoide die hydrodynamische Theorie der sp.V. abgeschlossen vorliegt, ist es angebracht, sie auf die realen Suspensionen auszudehnen. Weil bei diesen die Voraussetzungen der Theorie, was die Form und die mechanischen Eigenschaften der Teilchen anbelangt, größtenteils nicht erfüllt sind, ist eine unmittelbare Anwendung kaum möglich. Ganz besondere Schwierigkeiten entstehen bei den molekularen Lösungen, wo die hydrodynamische Betrachtungsweise ihre Berechtigung verliert. Durch Vergleich mit dem bisher vorhandenen experimentellen Material können die einzelnen Einflüsse abgeschätzt und die nötigen Erweiterungen der Theorie etwas genauer umgrenzt werden.

II. Suspensionen starrer Rotationsellipsoide.

1. Theorie der spezifischen Viskosität.

Gegeben sei eine verdünnte Suspension von starren Rotationsellipsoiden im linearen Strömungsfelde (konstantes Geschwindigkeitsgefälle q). Die Teilchendichte Φ[7]) in einer bestimmten Raumrichtung θ, φ ergibt sich unter dem richtenden Einfluß der Strömung und der ungeordneten Br. Bew. [charakterisiert durch die Rotationsdiffusionskonstante D[8]), Fig. 1[9])] aus der allgemeinen Diffusionsgleichung zu

$$\Phi(\theta, \varphi, t) = F_{\lambda=0}(\theta, \varphi) + \sum_{\lambda}' F_{\lambda}(\theta, \varphi)\, T_{\lambda}(t). \quad (1)$$

Die zeitabhängigen Faktoren T_λ stellen gedämpfte

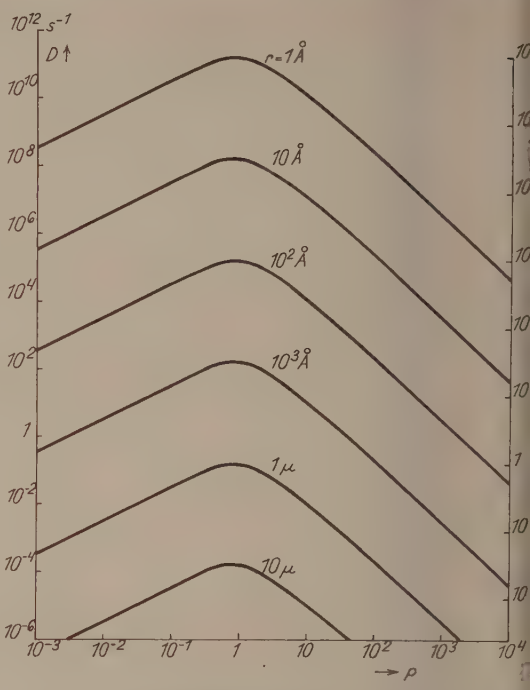


Fig. 1. Rotationsdiffusionskonstante D und Einstellzeit der stationären Verteilung t' in Abhängigkeit vom Teilchenvolumen $v = 4\pi/3 \cdot r^3$ bei $\eta_l = 0{,}01$ Poise und $T = 20°$ C.

Schwingungen dar. Die Perioden sind Vielfache der halben Umlaufzeit der Teilchen

$$\tau = \frac{\pi}{q}\left(p + \frac{1}{p}\right), \quad (2)$$

die Abklingzeiten sind durch

$$t'_{n,l} = \frac{l}{2n\,(2n+1)D} \qquad \begin{matrix} n = 1, 2, 3 \ldots \\ l = 1, 2, 3 \ldots n \end{matrix} \quad (3)$$

gegeben. Die zum Eigenwerte $\lambda = 0$ gehörende Eigenfunktion ist zeitunabhängig, sie stellt die stationäre Lösung dar.

Wird das Einschalten der Strömung genügend langsam vorgenommen, was praktisch immer der Fall ist, so kann es als ein quasistationärer Vorgang betrachtet werden. Die Bewegung der Teilchenachsen ist durch den augenblicklichen Wert q bestimmt, als Ausgangslage ist die isotrope Verteilung in der ruhenden Flüssigkeit anzusehen[10]). Entwickelt man die so gewonnene Verteilungsfunktion nach den Eigenfunktionen (Gl. 1), so stellt der zweite Summand Σ' den zeitlichen Verlauf der Teilchenorientierung dar.

[6]) A. Peterlin, Naturwiss. **26**, 168 (1938); Z. Physik **111**, 232 (1938). In der letztgenannten Arbeit ist auch der hier nur angedeutete Gang der Rechnung ausführlich dargestellt.

[7]) Vgl. die ausführliche Rechnung bei A. Peterlin, loc. cit.

[8]) R. Gans, Ann. Physik **86**, 628 (1928).

[9]) Als Parameter ist der mittlere Radius $r = \sqrt[3]{a_1 \cdot a_2^2}$ gewählt worden. Die Teilchen ein und derselben Kurve haben das gleiche Volumen.

[10]) Die statistischen Schwankungen sollen außer acht gelassen werden.

Die Einstellzeit der stationären Verteilung F_0 wird $t' = 1/6\,D$ (Fig. 1), das ist die Zeit, in der das am langsamsten abklingende Glied der Summe Σ' auf den e-ten Teil abgesunken ist.

Durch die Einstellzeit der stationären Verteilung werden die Teilchen in zwei Gruppen eingeteilt. Für größere Teilchen besitzt t' so hohe Werte, daß von einer Erreichung des stationären Zustandes überhaupt keine Rede ist. Die sp.V. zeigt ein zeitliches Pendeln mit der Periode τ (Gl. 2). Die Amplitude und der Mittelwert $\overline{\nu}$ sind noch vom Achsenverhältnis, nicht aber von der absoluten Größe der Teilchen und auch nicht vom angewandten Geschwindigkeitsgefälle q abhängig. Die Mittelwerte der sp.V. wurden von R. Eisenschitz[11]) und J. M. Burgers (loc. cit.) für Stäbchen berechnet. In Fig. 2 sind noch die Werte für Scheibchen hinzugefügt. Die Teilchen der Modellversuche von F. Eirich, H. Margaretha und M. Bunzl (loc. cit.) und noch mehr die von I. G. Taylor[12]) fallen in dieses Gebiet.

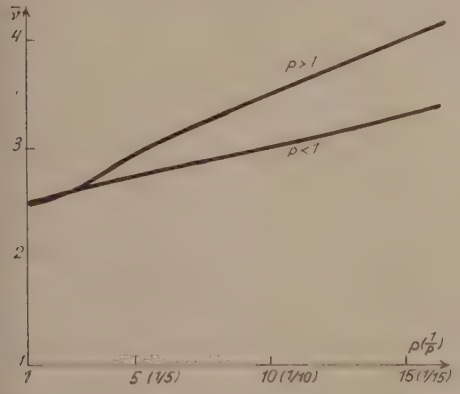


Fig. 2. Die Mittelwerte $\overline{\nu}$ im rein hydrodynamischen Fall (Gebiet III).

Bei kleinen Teilchen mit großem D erfolgt aber die Einstellung der stationären Verteilung fast momentan, so daß eigentlich dieser Zustand allein verwirklicht und der Messung zugänglich ist. Die sp.V. ist eine zeitlich konstante Größe, die bei ein und derselben Teilchenart nur noch vom Verhältnis $\sigma = q/D$, also von der Schubspannung $q \cdot \eta_l$ abhängt.

Setzt man als eine praktisch noch zu tragende Wartezeit für die Einstellung der stationären Verteilung $t' = 100\,s$, so bekommt man die in der Tabelle I[13]) angegebene Einteilung (Gebiet III und I, II).

Im folgenden beschränken wir uns auf Teilchen, bei denen die Br. Bew. noch so ausgiebig ist, daß sie zur Aufrechterhaltung der stationären Verteilung ausreicht (Gebiet I und II). Die Einstellvorgänge sollen uns nicht mehr beschäftigen, weil der stationäre Zustand von ihnen

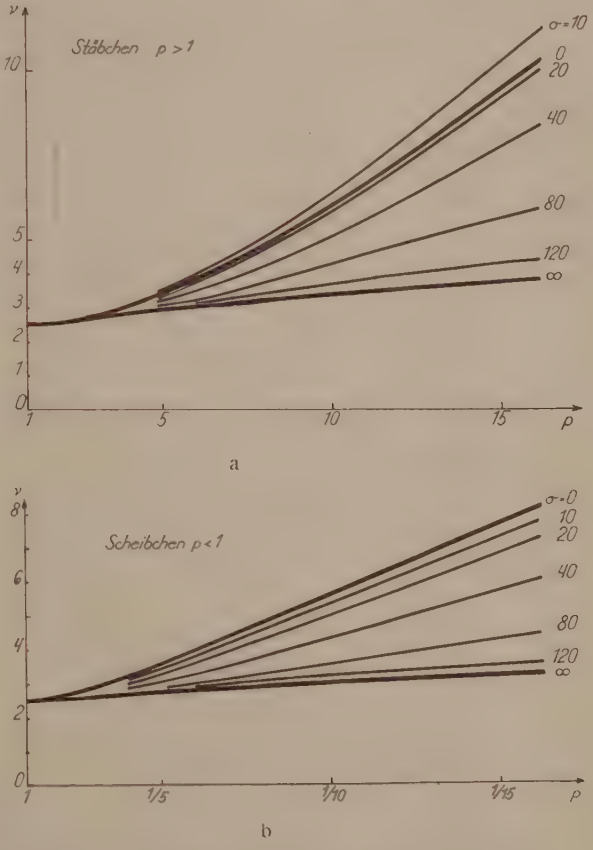


Fig. 3. ν als Funktion des Achsenverhältnisses bei verschiedenen Werten von $\sigma = q/D$: a) $p \geqslant 1$, Stäbchen. b) $p < 1$, Scheibchen.

[11]) R. Eisenschitz, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 78 (1932).

[12]) I. G. Taylor, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **103**, 58 (1923).

[13]) Die der Tabelle I und den Figuren zugrunde gelegten Werte sind $\eta_l = 0{,}01$ Poise und $T = 293°$ K. Für eine andere Zähigkeit $\overline{\eta_l}$ und Temperatur $\overline{T}$ sind die Werte $\overline{D}$, $\overline{t'}$ und $\overline{\sigma}$ folgendermaßen zu berechnen:

$$\overline{D} = 3{,}41 \cdot 10^{-5} \cdot D \cdot \overline{T}/\overline{\eta_l}$$
$$\overline{t'} = 2{,}93 \cdot 10^{4} \cdot t' \cdot \overline{\eta_l}/\overline{T} \qquad (4)$$
$$\overline{\sigma} = 2{,}93 \cdot 10^{4} \cdot \sigma \cdot \overline{\eta_l}/\overline{T}.$$

Geht man von $\eta_l = 0{,}01$ zu 10 Poise über, so verschiebt sich z. B. die Grenze $t' = 100\,s$ in Tabelle I von $r = 4.10^{-4}$ cm nach $r = 4.10^{-5}$ cm.

ganz unabhängig ist. Durch Einsetzen der Verteilungsfunktion F in die Jeffery'schen Gleichungen für ν bekommt man dieses als Funktion des Achsenverhältnisses p und des Parameters σ (Fig. 3) [14]).

Der Koeffizient ν_0 läßt folgende asymptotische Darstellung zu

$$\nu_0 \approx \frac{8}{5} + \frac{p^{2-5/2}}{15(-3/2 + \log 2p)} \qquad p \gg 1 \qquad (5a)$$

$$\nu_0 \approx \frac{4}{9} + \frac{4}{3\pi p} \qquad \frac{1}{p} \gg 1. \qquad (5b)$$

Für zylinderförmige Teilchen hat man noch die von W. Kuhn[15]) berechnete Formel

$$\nu_0 = 2{,}5 + \frac{p^2}{16}, \qquad (5c)$$

die ganz elementar gewonnen wurde, und von J. M. Burgers (loc. cit.) die genauere asymptotische Beziehung

$$\nu_0 \approx \frac{p^2}{15(-1{,}80 + \log 2p)} \qquad p \gg 1, \qquad (5d)$$

die mit der Formel Gl. (5a) weitgehend übereinstimmt. Das Verhältnis der einzelnen Ausdrücke ist aus der Fig. 4 zu entnehmen.

Bei festgehaltenen Teilchendimensionen (p = konst. und $D \cdot \eta_l / T$ = konst.) bekommt man die in Fig. 5 ($p = 15$ und $p = 1/15$) dargestellte Abhängigkeit der sp. V. von der Größe $\sigma = q/D \approx q \cdot \eta_l$, also von der Schubspannung. Dieses als Strukturviskosität[16]) zu bezeichnende Verhalten ist bei den starren suspendierten Ellipsoiden allein durch die mit q wachsende Orientierung der sonst in keiner Wechselwirkung stehenden Teilchen bedingt.

Prinzipiell müßte die Strukturviskosität bei allen nicht kugelförmigen Teilchen ($p \neq 1$) ohne Rücksicht auf die absolute Größe derselben auftreten. Das ist nun aus folgendem Grunde experimentell nicht zu erreichen. Aus den Fig. 3 und 5 ist zu entnehmen, daß σ wenigstens den Wert 1 erreichen muß, um eine gerade noch meßbare Veränderung des ν gegenüber ν_0 zu er-

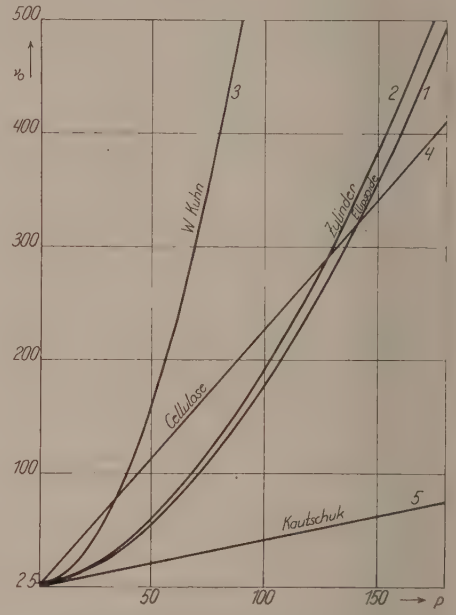


Fig. 4. ν_0 (totale Brown'sche Bewegung, Gebiet I) in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis $p \gg 1$: 1. für Rotationsellipsoide; 2. für zylinderförmige Teilchen [Gl. (5d)]; 3. für das Kuhn'sche Modell [Gl. (5c)]; 4. für Zellulose nach der Staudinger'schen Beziehung ($K_m = 5 \cdot 10^{-4}$); 5. für Kautschuk nach der St. Beziehung ($K_m = 3 \cdot 10^{-4}$).

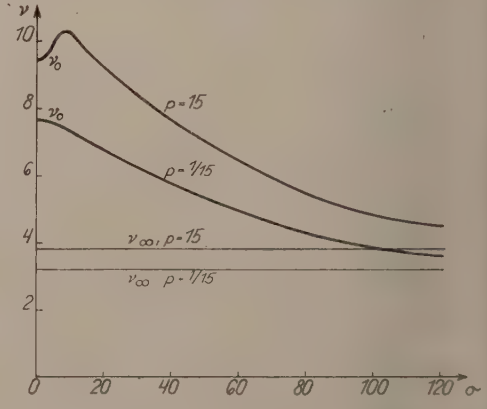


Fig. 5. ν als Funktion von σ für $p = 15$ und $p = 1/15$.

[14]) Wegen der langsamen Konvergenz der Lösung F für großes σ und p (bzw. $1/p$) sind die berechneten ν in diesem Bereiche ziemlich ungenau ($\pm$ 10 Proz. bei ν_∞ und $p = 16$). Aus diesem Grunde läßt sich auch keine asymptotische Darstellung für ν_∞ gewinnen, obwohl für $p > 1$ eine lineare und für $p < 1$ eine logarithmische Abhängigkeit vom Achsenverhältnis nahegelegt wird.

[15]) W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 1 (1932).

[16]) Eine Flüssigkeit ist strukturviskos (fließt „anomal"), wenn ihr Zähigkeitskoeffizient vom Geschwindigkeitsgefälle bzw. von der Schubspannung abhängt. Die gewöhnlich beobachtete Strukturviskosität ist neben der Orientierung des Einzelteilchens durch die Strömung vor allem auf die Wechselwirkung der orientierten Teilchen zurückzuführen. Der zweite Effekt übertrifft den ersteren um Größenordnungen. Da wir uns hier auf unendliche Verdünnung beschränken, betrachten wir nur den ersten Fall der Orientierung durch die Strömung.

zielen[17]). Bei festgehaltenem D ist das nur durch Variation von q zu erreichen. Das Geschwindigkeitsgefälle q kann man aber aus meßtechnischen Gründen nicht beliebig vergrößern. Die praktische Grenze liegt bei ungefähr $q_{max} = 10^5\ s^{-1}$, wenn man noch die verlangte Meßgenauigkeit einhalten will. Daraus berechnet sich für jede Teilchenabmessung ein σ_{max}, das nicht zu überschreiten ist. Die Kurve $\sigma_{max} = 1$ (Fig. 6) teilt die Teilchen in zwei Gebiete ein. Unterhalb $r \approx 10^{-6}$ cm ist nur der Fall totaler Br. Bew. verwirklicht, oberhalb ist auch schon Strukturviskosität zu erwarten. Die Verteilung der Teilchen auf die beiden Gebiete ist in der Tabelle I wiedergegeben.

Die genaue Einteilung und die Abhängigkeit vom Achsenverhältnis sind aus Fig. 6 zu entnehmen. Durch Wahl einer anderen Temperatur oder Zähigkeit verschieben sich die Grenzen [Gl. (4), Anmerkung 13, S. 233]. — In der Fig. 6 sind noch für Zellulosemoleküle die entsprechenden r- und p-Werte eingetragen, die unter Voraussetzung der Starrheit durch folgende Annahmen bestimmt wurden: $2a_1 = P \cdot 5{,}2$ Å,

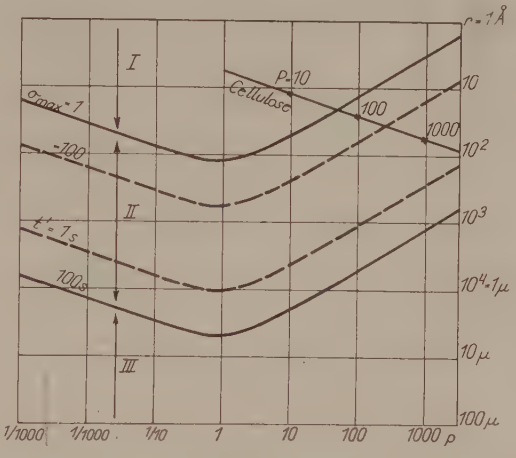


Fig. 6. Zuordnung der Teilchen auf die Gebiete: I. totale Br. Bew., II. Strukturviskosität, III. reine Hydrodynamik bei $\eta_l = 0{,}01$ Poise, $T = 20^\circ$ C, $\sigma_{max} = q_{max}/D = 10^5\ \mathrm{sec}^{-1} D$.

$2a_2 = 5{,}5$ Å, $p = 0{,}946\ P$. Die Zahlen 10, 100, 1000 bedeuten den Polymerisationsgrad P.

Tabelle I. $T = 20^\circ$ C, $\eta_l = 0{,}01$ Poise.

	Charakt. Gebiete	Verteilungsfunktion	Teilchenart	σ	ν	t'	$(r = \sqrt[3]{a_1 a_2^2})$
I	totale Br. Bew.	stationär	Moleküle, Kolloide	0	ν_0	0	$< 10^{-6}$ cm
II	Strukturviskosität		Kolloide	$0 - \infty$	$\nu(q)$	$< 100\ s$	10^{-6}—$4 \cdot 10^{-4}$ cm
III	reine Hydrodynamik	zeitabhängig	Teilchen d. bisher. Modellversuche	∞	$\nu(t)$	$> 100\ s$	$> 4 \cdot 10^{-4}$ cm

2. Bestimmung der Teilchenform.

Für eine beliebige, aber einheitliche Suspension ist der Gang des Koeffizienten ν durch die Kurven in Fig. 3 bzw. 5 gegeben. Die Messung liefert unmittelbar die sp.V. η_{sp} und die Gewichtskonzentration c_g[18]). Wegen der Beziehung $c = c_g \cdot \varrho_l/\varrho_s$ wird

$$\nu = \frac{\varrho_s}{\varrho_l} \cdot \left(\frac{\eta_{sp}}{c_k}\right)_{c_g \to 0} \qquad (6)$$

[17]) Die genauesten Viskositätsmessungen von K. H. Meyer und A. v. d. Wyk (loc. cit.) gestatten noch ein $\Delta\eta/\eta = 3 \cdot 10^{-4}$ zu messen. Aus praktischer Erfahrung weiß man, daß das lineare Konzentrationsgesetz ungefähr bis zu $\eta_{sp} = 0{,}06$ gilt. Im günstigsten Falle liegen also Änderungen von ν um 0,5 Proz. gerade an der Meßgrenze. Bei mittleren Achsenverhältnissen ($p \approx 8$) ist für eine solche Änderung $\Delta\nu/\nu_0$ ein Wert $\sigma = 1$ nötig.

[18]) H. Staudinger bezieht seine Messungen auf die grundmolare Konzentration c_{St}. Es gilt

$$c = M_{gr} \cdot c_{St}/1000\varrho_s \text{ und}$$

$$\nu = 1000\,\varrho_s/M_{gr} \cdot \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{St}}\right)_{c \to 0}.$$

mit M_{gr} = Molekulargewicht des Grundmoleküls. ϱ_s = Dichte des suspendierten Teilchens; ϱ_l Dichte des Lösungsmittels. Die Dichte des Teilchens ϱ_s kann unter Umständen von der makroskopischen Dichte abweichen. In diesem Falle kann ν nur durch zusätzliche Annahmen über ϱ_s berechnet werden, die in die ganze Betrachtungsweise eine gewisse Unsicherheit bringen. Auf jeden Fall kann man aber die Dichte als unabhängig vom Strömungsgefälle betrachten (starre Ellipsoide), so daß also nur der Ordinatenmaßstab in der Fig. 5 abgeändert werden müßte.

Kann man die gesamte Strukturviskositätskurve von ν_0 bis ν_∞ aufnehmen, so ist das Problem vollständig gelöst. Ein Maximum deutet auf Stäbchen, ein monotones Absinken auf Scheibchen hin. Nachdem diese Frage entschieden ist, ergibt der Quotient ν_0/ν_∞ eindeutig das Achsenverhältnis (Fig. 7). Die zunächst vorhandene Unsicherheit wegen des ϱ_s fällt bei der Quotientbildung weg. Man muß nur darauf achten, daß man wirklich die Werte ν_0

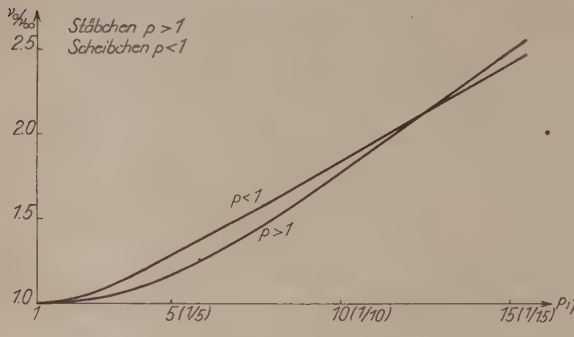


Fig. 7. Das Verhältnis ν_0/ν_∞. (Ausgeprägtheit der Strukturviskosität).

und ν_∞ mißt (unendliche Verdünnung, Grenzwerte $q = 0$ und $q = \infty$, d. h. $\lim_{q \to 0} \nu$ und $\lim_{q \to \infty} \nu$).

Als nächster Schritt kommt die Bestimmung des Teilchenvolumens. Mit bekanntem p läßt sich die Fließkurve als Funktion des Parameters σ zeichnen, wie das z. B. in Fig. 5 für $p = 15$ bzw. $1/15$ gemacht wurde. Die gemessene Kurve ν ist auf das Geschwindigkeitsgefälle q bezogen. Durch Abändern des Ordinaten- und Abszissenmaßstabes können beide Kurven zur Deckung gebracht werden. Aus der Verzerrung der Ordinaten ν_{exp}/ν_{theor}, die sowohl bei ν_0 wie bei ν_∞ einwandfrei festzustellen ist, kann man den etwa vorhandenen Unterschied zwischen der Dichte des Teilchens und der makroskopischen Dichte bestimmen. Aus den entsprechenden Werten σ und q berechnet sich $D = q/\sigma$. Die Ordinate in Fig. 1 gibt den zur Abszisse p und dem Werte D gehörenden äquivalenten Radius r, d. h. das Volumen des Teilchens.

Man hat also das Ergebnis: Der allgemeine Verlauf der Fließkurve bestimmt die Teilchenform (ob Stäbchen oder Scheibchen), ihre Ausgeprägtheit (ν_0/ν_∞) das Achsenverhältnis und das Einsetzen der Strukturviskosität (Maßstabverzerrung q/σ) das Volumen der Teilchen.

Nur für die Teilchen des Gebietes II ist also die vollständige Form- und Größebestimmung möglich, nicht aber für das Gebiet I und III. Bei Teilchen aus I ist allein der Fall totaler Br. Bew. verwirklicht, nur ν_0 ist der Messung zugänglich. Dieses allein genügt schon zur Bestimmung des Achsenverhältnisses, weil man größtensteils doch weiß, ob man es mit Stäbchen oder mit Scheibchen zu tun hat. Zu beachten ist auf jeden Fall die Unsicherheit in der Dichte ϱ_s. Für das Volumen kann man aber nur eine obere Grenze angeben (Fig. 6).

Im Gebiete III ist die Periode des Pendelns der sp. V. τ (Gl. 2) durch das konstante Geschwindigkeitsgefälle q und das Achsenverhältnis p gegeben. Auch der Mittelwert (Fig. 2) und die Amplitude von ν sind nur vom Achsenverhältnis abhängig. Man kann somit dieses eindeutig bestimmen, weil die zwei Beziehungen (τ und $\overline{\nu}$) die Unterscheidung zwischen Stäbchen und Scheibchen ermöglichen. Aus dem Abklingen des Pendelns der sp.V. könnte man auch die Diffusionskonstante D und so das Volumen der Teilchen bestimmen. Es ist nur fraglich, ob sich nicht bei der dazu nötigen langen Versuchsdauer irgendwelche Wirkungen der in der Ableitung vernachlässigten Trägheitskräfte zeigen würden, die die geschilderten Verhältnisse wesentlich ändern könnten.

Die bisherigen Schlüsse gelten nur, wenn die Suspension einheitlich, nicht aber, wenn sie polydispers ist. Für eine beliebig vorgegebene Verteilung der Teilchendimensionen $f(r, p)$ kann die zu erwartende sp.V. berechnet werden. Die Teilchengrößenverteilung $f(r)$ ist auf ν_0 und ν_∞ ohne Einfluß, sie verändert aber wesentlich den Verlauf der Strukturviskosität. Die Kurve wird verflacht, der Abfall von ν_0 zu ν_∞ findet über einem größeren Bereich von q statt, ohne daß dabei die Charakteristika (Kurve mit oder ohne Maximum) verändert wären. — Es ist unmöglich, das gesamte Verhalten einer polydispersen Suspension durch Einführung eines mittleren Radius und Achsenverhältnisses der Teilchen zu beschreiben. Für jedes q ergeben sich nämlich andere Mittelwerte, was besonders bei ν_0 und ν_∞ hervortritt. Die berechneten effektiven Achsenverhältnisse $\overline{p}_0$ und $\overline{p}_\infty$ sind in beiden Fällen wesentlich verschieden, und zwar gilt immer $\overline{p}_0 > \overline{p}_\infty$. Das am meisten interessierende Problem der Bestimmung der Polydispersität der Suspension aus der gemessenen Strukturviskosität kann im allgemeinen nicht gelöst werden. Kann man aber irgendeine Beziehung zwischen r und p aufstellen (etwa konstantes Achsenverhältnis oder konstantes Volumen oder konstante Dicke der Teilchen usw.), so besteht die Möglichkeit, aus der Gesamtheit der $\overline{p}_q$ die Verteilungsfunktion $f(r, p)$ vollständig zu bestimmen.

III. Reale Lösungen und Suspensionen.

1. Modellversuche.

Die Voraussetzungen der entwickelten Theorie sind bei den realen Lösungen und Suspensionen größtenteils nicht erfüllt, was eine direkte Anwendung derselben weitgehend einschränkt.

Weil eine rechnerische Erfassung des zu komplizierten Realfalles bisher noch nicht gelungen ist und auch nicht so leicht durchzuführen sein wird, kann man nur von einer auf der Theorie des Idealfalles aufbauenden experimentellen Arbeitsweise eine Klärung der vorliegenden Fragen erhoffen. Es ist also nötig, in geeignet angestellten Modellversuchen die einzelnen mitbestimmenden Faktoren so weitgehend und getrennt zu variieren, daß man zu einem Überblick ihres Einflusses kommen kann. Wegen des schon erwähnten verschiedenen Verhaltens der Teilchen in den drei Gebieten ist es nicht zu umgehen, gerade bei denjenigen Teilchendimensionen Versuche anzustellen, über die man Aussagen braucht.

Es sind folgende grundlegende Fragen näher zu erörtern:

a) Anwendbarkeit der Hydrodynamik,
b) Einfluß der geometrischen Form und
c) Einfluß der mechanischen Eigenschaften der Teilchen.

Zu a): Die Kontinuumsbetrachtung ist nur bei genügend großen gelösten Teilchen erlaubt. Deshalb sind bei molekularen Lösungen, aber auch bei den makromolekularen Kolloiden Abweichungen von den Aussagen der Theorie zu erwarten. Immerhin ist zu bedenken, daß man bei den Relaxationszeitmessungen an Dipolmolekülen eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit der hydrodynamischen Theorie erhält, daß also durch Einführen geeigneter effektiver Volumina und Achsenverhältnisse eine wenigstens formale Beschreibung der inneren Reibung von Lösungen zu erwarten wäre. Je größer dabei die gelösten Teilchen werden, desto vernünftigere Werte ergeben sich für die effektiven Dimensionen, wie das an den Paraffinen (Tab. II) zu sehen ist. Beachtenswert ist in diesem Falle, daß nur eine, nämlich die Längsdimension, größer wird, die Querdimensionen bleiben aber unverändert, d. h. von derselben Größenordnung wie die Dimensionen der Lösungsmittelmoleküle. Durch Einführen effektiver Größen könnte auch der Einfluß der Solvatation (Lösungsmittel- und Temperatureffekte) erfaßt werden. Doch kann man auf diese Weise nicht die in einzelnen Fällen vorkommenden negativen ν-Werte[19]) erklären [z. B. Hexan in CCl_4[20]), *p*-Dichlorbenzol, Amylnitrit, Amylazetat in CCl_4 und Benzol[21])]. Zum Verständnis dieses Verhaltens führt nur eine molekular-kinetische Betrachtung, ähnlich der bei der inneren Reibung reiner Flüssigkeiten bzw. von binären Flüssigkeitsgemischen, bei der man noch die Form der Teilchen berücksichtigen müßte.

Ganz besondere Verhältnisse treten durch geladene Teilchen auf, die hier völlig außeracht gelassen werden sollen. Das bedeutet eine Beschränkung auf homöopolare Suspensionen im indifferenten Lösungsmittel.

Bei den lyophoben (nicht molekularen) Kolloiden und noch gröberen Suspensionen ist die hydrodynamische Betrachtungsweise ohne weiteres erlaubt. Zu prüfen wäre da die Zulässigkeit der gemachten Vernachlässigung der Trägheitskräfte.

Zu b): Aus den Überlegungen von J. M. Burgers (loc. cit.) geht hervor, daß Rotationsellipsoide und gestreckte Zylinder wenigstens bei $\sigma = 0$ keine großen Unterschiede in ν ergeben (Fig. 4). Auf das genaue Aussehen des Hauptschnittes scheint es also nicht sehr anzukommen. Doch wird die Beschaffenheit der Oberfläche: Vorsprünge, scharfe Kanten, Verästelungen (bei Molekülen Endgruppen und Seitenketten) die Ergebnisse wesentlich beeinflussen.

Die Theorie würde bestimmt vieles gewinnen, wenn man sie auf beliebige dreiachsige Ellipsoide ausdehnen könnte. Wesentlich abgeänderte Ergebnisse sind aber dabei nicht zu erwarten, so daß es fraglich erscheint, ob sich die Arbeit lohnen würde.

Zu c): Nichtstarrheit der Teilchen muß die sp.V. erniedrigen, weil die Störung der Strömung geringer wird. Das Teilchen kann weitgehender der Dilatation und der Rotation der Flüssigkeit folgen, als das bei völliger Starrheit der Fall ist. Es ist aber wichtig hervorzuheben, daß die allgemeinen Aussagen über die Rolle der Br. Bew., also auch die Einteilung der Teilchen, dadurch nicht geändert werden. Die durch das Wechselspiel der Diffusion und der Strömung bedingte Strukturviskosität bleibt in ihren wesentlichen Zügen erhalten, insbesondere die Bedeutung von ν_0 und ν_∞, obwohl ihr Betrag ganz anders wird.

Die größte Unsicherheit herrscht über den Punkt a). Um da zu einigermaßen einwandfreien Ergebnissen zu kommen, müßte man Versuche an wirklich starren Molekülen (also nicht etwa an Kettenmolekülen, über deren Deformierbarkeit die Meinungen ziemlich auseinander gehen) mit angenähert ellipsoidförmiger Gestalt anstellen. Messungen der inneren Reibung an Lösungen steifer Moleküle sind im hiesigen Institute im

[19]) Unter Berücksichtigung der Gleitung bekommt man zwar kleinere Werte ν als beim vollständigen Haften, doch bleiben sie immer positiv.
[20]) K. H. Meyer und A. v. d. Wyk, loc. cit.
[21]) J. L. Snoek, Phys. Z. 35, 911 (1934).

Gange. An ihnen könnte dann die der hydrodynamischen Theorie unzugängliche Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel studiert werden. Wenn einmal dieser Punkt geklärt wäre, hätte man erst die Möglichkeit auch über b) und c), also insbesondere über die Beweglichkeit der kettenförmigen Moleküle (Makromoleküle) in Lösung, etwas mehr zu erfahren.

Bei nichtmolekularen (lyophilen) Kolloiden spielen nur noch die geometrischen und mechanischen Eigenschaften der Teilchen eine Rolle. An anorganischen Solen, die noch am ehesten starre Teilchen besitzen, könnte man die Theorie einer genauen Prüfung unterziehen, was gerade deshalb so wichtig wäre, weil man bisher nicht eine einzige Meßreihe besitzt, die mit der Theorie ohne weiteres vergleichbar wäre.

Als eine wesentliche Komplikation tritt bei den realen Lösungen und Suspensionen ihre Polydispersität auf. Die eigentlichen molekularen Lösungen sind einheitlich, alle Teilchen (Moleküle) sind gleich nach Größe und Form. Bei makromolekularen und kolloiden Suspensionen ist aber Polydispersität sowohl der absoluten Größe wie der Form die Regel. Dadurch werden die Verhältnisse außerordentlich verwickelt, wie das schon in II, 2 auseinander gesetzt wurde. Nur durch Fraktionierung, Untersuchung homogenisierter Lösungen und Kombination mit anderen Bestimmungsmethoden (Ultrazentrifuge) wird es möglich sein, zu einer Kenntnis der Verteilung zu kommen. Viskositätsmessungen allein reichen da nicht aus. Daß man bei diesen schwierigen Untersuchungen im Bereiche der linearen Konzentrationsabhängigkeit bleiben muß, erübrigt sich fast zu erwähnen.

Die bisherigen Modellversuche wurden alle an Teilchen des Gebietes III angestellt[22]). I.G. Taylor (loc. cit.) untersuchte die Einstellung der Teilchen in der Strömung, um die Jefferyschen Annahmen über die Auszeichnung der Lage der minimalen dissipierten Energie zu prüfen. Wegen der verhältnismäßig großen Teilchen in seiner Couette'schen Anordnung könnte man geneigt sein zu glauben, daß seine Ergebnisse wesentlich durch den Wandeinfluß mitbestimmt waren. Die Messungen von F. Eirich, H. Margaretha und M. Bunzl (loc. cit.) an bedeutend kleineren Teilchen[23]) konnten besonders bei größerem Achsenverhältnis die von Taylor angegebene bevorzugte Lage nicht bestätigen. Die erhaltene sp. V. hat aber durchwegs Werte, die weit oberhalb der im hydrodynamischen Fall zu erwartenden (Fig. 2) liegen. Nun zeigen ihre Teilchen beträchtliche Abweichungen von der idealen Ellipsoidgestalt: starke Krümmung besonders der längeren Stäbchen, scharfe und gefranste Ränder. Daß die Störung der Strömung von der theoretischen recht verschieden war, ist auch aus dem beobachteten Umklappen der Teilchen, das auf eine instabile, turbulente, nicht laminare Strömung in der Umgebung des Teilchens hindeutet, zu schließen. Man kann daraus entnehmen, daß bei der Prüfung der Theorie im Modellversuch an die Teilchenform sehr strenge Forderungen zu stellen sind, wenn man unerwünschte Störungen sicher vermeiden will. Um auch die Trägheitskräfte genügend klein zu halten, muß man mit verhältnismäßig kleinen Teilchen ($r \leqslant 10\,\mu$) arbeiten[24]).

Was die experimentelle Anordnung anbelangt, so weist die Couette'sche große grundsätzliche Vorteile gegenüber der Poiseuilleschen auf. Dagegen sind die Messungen mit der Kapillare viel einfacher, genauer und lassen sich auf viel größere Bereiche von q ausdehnen. Da sich die Messungen der Strukturviskosität nach beiden Methoden auf Grund eines von W. Philippoff[25]) angegebenen Verfahrens vergleichen lassen, wären mit dem umständlicheren Couette nur die Messungen an extrem großen Teilchen zur Vermeidung des Wandeinflusses, die Messungen der Einstellzeit und des zeitlichen Pendelns der Viskosität durchzuführen. Für die letzte Messung könnte man die Dämpfung eines schwingenden Zylinders bei verschiedenen Frequenzen untersuchen.

2. Molekulare Lösungen.

Die Lösungen der gewöhnlichen Moleküle und der bisher meist untersuchten eindimensionalen fadenförmigen Makromoleküle[26]) können gemeinsam behandelt werden, da für beide die Unzulänglichkeit der hydrodynamischen Betrachtungsweise einleuchtet. Rein formal kann man doch versuchen die theoretischen Aussagen zur Bestimmung der Teilchendimensionen zu benützen. Man setzt also voraus, daß die Teilchen starr

[22]) Deshalb haben sie für die Frage nach der sp.V. von molekularen und kolloiden Lösungen keinen Wert.

[23]) Die Einstellzeit t' ist bei den kleinsten Teilchen immerhin noch 10^5 s.

[24]) Vgl. die Werte q_{krit} für größere Teilchen bei A. Peterlin (loc. cit.)!

[25]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 143, 155 (1936).

[26]) Bei Molekülen, die in allen Richtungen die Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle wesentlich überschreiten (Kornmoleküle), läßt sich natürlich Hydrodynamik anwenden.

sind, die Form von Rotationsellipsoiden bzw. Zylindern besitzen und die Hydrodynamik angewandt werden darf. Durch Vergleich mit den nach anderen Methoden bestimmten Teilchendimensionen kann man sich ein Bild über die Zulässigkeit dieser Annahmen machen.

Da man sich im Gebiete totaler Br. Bew. befindet, kommt nur das ν_0 in Frage. Aus II, 2 folgt, daß daraus allein das Achsenverhältnis bestimmt werden kann. Schon dazu ist eine zusätzliche Annahme über die Dichte des Moleküls, die von der makroskopischen auf jeden Fall abweicht, notwendig[27]).

Aus der Vorstellung der dichtesten hexagonalen Ellipsoidpackung in der flüssigen Phase berechnet sich ϱ_s zu

$$\varrho_s \geqslant 1{,}351\ \varrho_{fl}. \tag{7a}$$

Etwas genauere Werte sind aus der bekannten Dichte und Struktur der festen Substanz zu gewinnen. Bei Paraffinen, wo man die Molekülgestalt im Kristallgitter gut kennt, ist es angebracht, die Teilchen als Zylinder zu betrachten. Aus der tetragonalen Packung ergibt sich

$$\varrho_s = 1{,}273 \cdot \varrho_{fest}. \tag{7b}$$

Berücksichtigt man, daß sich die festen Körper vom abs. Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt um ungefähr 7 Proz. ihres Volumens ausdehnen und benützt man Dichtemessungen an der flüssigen Phase nicht allzu nahe des Siedepunktes, so kann man angenähert mit den Beziehungen

$$\begin{aligned} \varrho_s' &= 1{,}488\ \varrho_{fl}\ ^{28}) \text{ hexag. Ellipsoidpackung} \\ \varrho_s'' &= 1{,}401\ \varrho_{fl}\ ^{28}) \text{ tetrag. Zylinderpackung} \end{aligned} \tag{7c}$$

rechnen. Die auf diese Weise gewonnenen Werte ν_0' bzw. ν_0'' führen zu p' bzw. p'', die man mit dem aus der chemischen Strukturformel berechnetem Achsenverhältnis p vergleichen kann (Tab. II). Umgekehrt kann man aus dem berechnetem $\nu_0(p)$ das effektive Volumen des Teilchens bestimmen:

$$v_{eff} = \frac{M}{L \cdot \varrho_s} = \frac{\eta_{sp}}{c_g \cdot \varrho_l} \cdot \frac{M}{L \cdot \nu_0(p)} \tag{8}$$

und es mit dem aus den geometrischen Daten berechneten Volumen v vergleichen. Dieses Verfahren hat noch den meisten Sinn und wird noch am ehesten zu Aussagen über die Zulässigkeit der einzelnen Annahmen führen.

Tabelle II.

		Kettenatome	Konj. Doppelbindgn.	M	η_{sp}	c_g in %	ν_0 [4])	ν_0'	ν_0''	p [5])	p'	p''	v [6]) in Å³	v_{eff} in Å³
Heptadekan[1])	$C_{17}H_{26}$	17		240	0,0190	0,886	3,53	1,53	1,44	5,27	—	—	377	155
Tetrakosan[2])	$C_{24}H_{50}$	24		338	0,0327	0,886	4,41	2,64	2,49	7,16	2,4	—	473	300
Perhydrosqualen[1])	$C_{30}H_{62}$	24		422	0,0387	0,886	4,41[7])	3,12	2,94	7,16[7])	4,2	3,6	629[8])	444
Hexakosan[1])	$C_{26}H_{54}$	26		366	0,0373	0,886	4,70	3,01	2,84	7,71	3,9	3,2	551	347
β-Carotin[3])	$C_{40}H_{56}$	26	9	536	0,082	0,878	4,70[7])	6,53	6,16	7,71[7])	11,0	10,4	785[8])	1102
Dotriakontan[2])	$C_{32}H_{66}$	32		450	0,0484	0,868	5,23	3,91	3,68	8,84	6,1	5,6	666	498
Lykopin[3])	$C_{40}H_{56}$	32	11	536	0,095	0,878	5,23[7])	7,57	7,14	8,84[7])	12,5	11,9	785[8])	1147

[1]) K. H. Meyer und A. v. d. Wyk (loc. cit.).

[2]) Interpoliert nach der Formel von K. H. Meyer und A. v. d. Wyk (loc. cit.).

[3]) H. Staudinger und A. Steinhofer, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 471 (1935).

[4]) ν_0 berechnet aus p.

[5]) $p = 2\,a_1/2\,a_2$, die beide aus dem Kristallgitter der Paraffine entnommen sind.

[6]) $v = 2\,\pi\,a_1\,a_2^2$ (Zylinderform).

[7]) Die Werte sind von „gleichlangen" Paraffinen übernommen, stellen also eine obere Grenze dar. Die auf diese Art berechneten v_{eff} sind deshalb eher zu klein.

[8]) Die Volumina entsprechen n-Paraffinen mit demselben Molekulargewicht.

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Anwendung der Theorie rein formal ist, daß also auch den numerischen Ergebnissen wegen der Unsicherheit in den Grundlagen kein großer Wert beigelegt werden darf. Als charakteristisch wären aber doch einige Tatsachen hervorzuheben. Bei kürzeren Ketten sind die ν-Werte kleiner als 2,5, die Störung ist sogar kleiner, als es einer kugelförmigen Gestalt entsprechen würde, die p-Werte werden imaginär. Hier versagt die hydrodynamische Betrachtungsweise. Bei längeren Ketten werden die Werte vernünftiger, die Unterschiede gegenüber geometrischen Daten

[27]) I. Sakurada, Naturwiss. **25**, 523 (1938); Z. physik. Chem. Abt. B **38**, 407 (1938), hat gezeigt, daß man mit Hilfe der Kuhn'schen Formel Gl.(5c) unter Vernachlässigung des konstanten Gliedes 2,5 zu einer einfachen Beziehung gelangt, die die Längsausdehnung der Teilchen unmittelbar ohne jede Zusatzannahme zu ermitteln gestattet. Er wendet aber dieses Verfahren auch auf Paraffine an (17—34 Glieder in der Kette), wo das vernachlässigte konstante Glied teilweise sogar größer als das berücksichtigte Glied $p^2/16$ ist. Deshalb sind seine Aussagen über die „viskosimetrisch" gefundenen Längen der Paraffine hinfällig.

[28]) Für die in der Tabelle II angeführten Kohlenwasserstoffe wurde die Dichte ϱ_{fl} mit 0,75 angesetzt.

werden geringer. Beim Gegenüberstellen von v_{eff} und v ist zu beachten, daß durch die Solvatation das Volumen immer vergrößert wird, man also in die vorletzte Spalte durchwegs größere Werte einsetzen müßte. Dazu führt schon die bekannte Verschiedenheit des ν in verschiedenen Lösungsmitteln, die am einfachsten durch verschiedene Solvatation zu erklären ist.

Der Vergleich gleichlanger Moleküle mit verschiedener Bindungsart in der Kette zeigt, daß konjugierte Doppelbindungen die sp.V. außerordentlich stark erhöhen. Die einfachste Erklärung dafür wäre die verschiedene Steifheit der Moleküle. Daß die ganze Erscheinung nicht nur auf verschiedene Solvatation zurückzuführen ist, läßt der bedeutend kleinere Unterschied beim Einbau von Seitenketten (Perhydrosqualen, *i*-Paraffine), die doch die Löslichkeit, d. h. die Solvatation stark erhöhen, schließen.

Über die Form der Paraffine in Lösung kann man aus der Tabelle II auch deshalb nicht viel aussagen, weil der bisherige Meßbereich (17 bis 34 Kettenglieder) viel zu klein ist. H. Staudinger schließt aus der angenommenen Gültigkeit seines empirischen linearen Viskositätsgesetzes

$$\nu_0 = y \cdot P^{*}) \qquad (9)$$

auf die starre Form der untersuchten Fadenmoleküle, so daß man die Beziehung Gl. (9) auch als

$$\nu_0 = x \cdot p^{29}) \qquad (9\,a)$$

schreiben könnte. Für Doppelbindungen und verschiedene Endgruppen führt er noch besondere Inkremente ein, was aus der Vorstellung, daß allein die Länge der Moleküle für die sp.V. maßgebend sein sollte, sehr schwer zu verstehen ist.

Es entsteht ferner noch folgende Schwierigkeit aus der Staudinger'schen Annahme. Berechnet man das den Teilchen im linearen Konzentrationsgebiet [$\eta_{sp} \leqslant 0{,}06$[30])], wo noch keine Wechselwirkung bemerkbar ist, zur Verfügung stehende Volumen V, so kommt man aus $c = v/V = \eta_{sp}/\nu_0 = 0{,}06/\nu_0$ und aus Gl. (9a) zur Beziehung

$$V = \frac{v}{c} = \frac{1000 \cdot \varrho_s \cdot v}{0{,}06} \cdot K_m \cdot P^2 = 27{,}5 \cdot 10^3 \cdot M_{gr} \cdot K_m \cdot P^2 \quad \text{in Å}^3 \qquad (10)$$

Die Teilchen kann man sich in den Eckpunkten eines kubischen Gitters mit der Kantenlänge

$$d = \sqrt[3]{V} = 3{,}02 \cdot \sqrt[3]{M_{gr} \cdot 10^3 \cdot K_m \cdot P^2} \text{ in Å} \qquad (11)$$

angeordnet denken. Bei genügend großem p wird nun d bedeutend kleiner als die Länge des Teilchens ($2a_1$). Nimmt man als Beispiel Kautschuk mit einem Polymerisationsgrad 2000, so wird $d = 826$ Å bei $2a_1 = 9300$ Å. Weil für die Teilchen im Falle totaler Br. Bew. (ν_0) alle Raumrichtungen gleichberechtigt sind, berühren sich die Kautschukmoleküle des angeführten Beispieles wenigstens 4 mal. Sie können keineswegs als frei bezeichnet werden, die Konzentrationsabhängigkeit kann unmöglich linear sein. Auch das Auskristallieren der Zellulosen aus der Lösung ist unter diesen Bedingungen nicht zu verstehen, aus den starren Molekülen könnte sich höchstens ein unentwirrbares Netzwerk bilden.

Es soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß gegen die hydrodynamische Theorie derselbe Einwand nicht gemacht werden kann. Aus Gl. 5a bekommt man für starre, gestreckte Teilchen die Beziehung

$$d = 0{,}835 \frac{2a_1}{\sqrt[3]{-\frac{3}{2} + \log 2p}} \quad (p \gg 1, \qquad (11a)$$

die im angeführten Beispiel (Kautschuk) zu $d = 4090$ Å führen würde. Die ersten Konzentrationseffekte sind dann auch nicht auf die mechanische Berührung sondern auf die Überlagerung der gestörten Flüssigkeitsbereiche zurückzuführen. Erst bei viel größeren Konzentrationen tritt die mechanische Behinderung auf, die unter Umständen dann zur Gelbildung führen kann.

Einen Begriff über die Verbiegung der Fadenmoleküle, die nötig sein würde, um die Abhängigkeit der sp.V. von der Länge zu erklären, kann man sich anhand der Fig. 4 bilden, wo die ν_0-Werte für Zellulose und Kautschuk nach dem Staudinger'schen Viskositätsgesetz eingetragen sind. Beide Geraden müßten eigentlich noch etwas flacher verlaufen, weil auf jeden Fall eine gewisse durch die Solvatation bedingte Volumenerhöhung in der Lösung auftritt[31]). Die effektive

*) P = Polymerisationsgrad.

[29]) Es gilt $y = 1000 \cdot \varrho_s \cdot K_m$ und $x = 1000 \cdot \varrho_s \cdot K_m \cdot a_2/a_1$. Für Kautschuk (Zellulose) ergeben sich aus $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$ ($10 \cdot 10^{-4}$), $\varrho_s = 1{,}45$ (2,28), $2a_1 = 4{,}65$ (5,5) Å, $2a_2 = 4{,}5$ (5,5) Å die Werte $x = 0{,}421$ (2,41) und $y = 0{,}435$ (2,28). Mit diesen Werten sind die Kurven 4 und 5 in Fig. 4 berechnet worden.

[30]) Staudinger mißt sein η_{sp} und benützt es zur Molekulargewichtsbestimmung auch bei viel größeren Konzentrationen ($\eta_{sp} \approx 0{,}20$), wo nach Angaben von K. Hess und W. Philippoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 639 (1937) schon ganz beträchtliche Konzentrationseffekte auftreten.

[31]) Bei Zellulosen liegen die ν_0-Werte höher als sie für starre Teilchen zu erwarten wären. Wegen der vielen Sauerstoffatome im Grundmolekül ist aber mit einer beträchtlichen Solvatation, also vergrößertem

Verkürzung der Fadenmoleküle wegen ihrer Biegsamkeit ist aus dem Quotient der p-Werte auf den Kurven 1 und 4 bzw. 5 bei gleicher Ordinate zu entnehmen. Das Verhältnis p_{eff}/p nennt I. Sakurada (loc. cit.) Knüllungsgrad und deutet es als wirkliche Verkürzung. Aus der Theorie läßt sich eigentlich nur entnehmen, daß starre Teilchen mit p_{eff} gerade die beobachtete Viskosität ergeben würden, und nicht, daß die Teilchen der Suspension dieses Achsenverhältnis besitzen. Geht man von der Annahme eines Fadenmoleküls aus, so kann als einzige Folgerung aus den Viskositätsmessungen der Schluß auf die Deformierbarkeit derselben gezogen werden.

3. Strukturviskose Lösungen.

Nach der Fig. 6 ist eine Andeutung der Str.V. für Teilchen unterhalb der Kurve $\sigma_{max} = 1$ zu erwarten. Aus der für Zellulose berechneten Gerade ($r = r(p)$) ist das vom Polymerisationsgrade 50—60 weiter der Fall, beim P.G. 260 könnte man schon die ganze Fließkurve erfassen. Diese Abschätzungen decken sich ziemlich mit der Erfahrung. Nur wurde die experimentell gefundene Str.V. immer bei Konzentrationen gemessen, die sich weit außerhalb des linearen Bereiches befinden. Die Konzentrationseffekte überwiegen bei weitem gegenüber den reinen Orientationseffekten. Eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung ist nur bei ν_0 und ν_∞ einwandfrei möglich. Da sich beide Werte z. B. bei Trinitrobaumwolle[32]) als voneinander verschieden ergaben, ist also auch experimentell das Vorhandensein einer durch die Orientation des Einzelteilchens allein hervorgerufenen Str.V. bewiesen. Das gemessene Verhältnis ν_0/ν_∞ ist aber um Größenordnungen kleiner, als es für starre Teilchen nach der Theorie zu erwarten wäre[33]), wenn man das Achsenverhältnis p aus ν_0 bestimmt. Diese Unstimmigkeit deutet darauf hin, daß bei der vollständigen Orientierung durch die Strömung das Teilchen auch gestreckt wird, also die Form eines starren Stäbchens annimmt.

Wegen der größtenteils anzunehmenden Nichtstarrheit der Teilchen in kolloiden Lösungen ist nur ein qualitativer Vergleich mit der Theorie möglich. Das Verhältnis $\sigma = q/D$ ist auf jeden Fall ein Maß für den Anteil der Strömung und der Br. Bew. an der Beeinflussung der Teilchen, wie das bei den starren Ellipsoiden gewesen ist. Daraus folgt die weitgehende Unabhängigkeit des Charakters der Fließkurve von der absoluten Größe der suspendierten Teilchen, was man zur Einteilung der Teilchenarten (Deformierbarkeit, Achsenverhältnis, faden- oder scheibchenförmig) ausnützen kann, und anderseits der Zusammenhang zwischen dem Einsetzen der Str.V. und der absoluten Größe der Teilchen. Zeigen zwei kolloide Lösungen ähnliche Fließkurven, die sich nur durch den Maßstab der anzuwendenden Strömungsgefälle q unterscheiden, so ist auf ähnliche Teilcheneigenschaften zu schließen, und es sind die Teilchen derjenigen Lösung größer, bei der die Str.V. bei kleineren Schubspannungen auftritt. Die Ergebnisse bei hohen Konzentrationen sind zwar für diese Aussagen sehr vorsichtig zu verwerten, da die Wechselwirkung der Teilchen die Effekte wesentlich beeinflussen kann.

Die deformierbaren Teilchen werden durch die Strömung in einem solchen Sinne verformt, daß die Störung der Flüssigkeit geringer als im Falle vollkommener Starrheit wird. Die Beweglichkeit des Teilchens könnte vielleicht ausreichen, um das monotone Absinken von ν_0 zu ν_∞, das im Gegensatz zur Theorie der starren Ellipsoide bei allen strukturviskosen Stoffen bisher gefunden wurde, zu erklären. Es ist möglich, daß auch der Konzentrationseinfluß in derselben Weise wirkt. Durch die Strömung werden nämlich die etwa vorhandenen Verkettungen von Nachbarteilchen gelockert und zerstört, aber auch die rein hydrodynamische Wechselwirkung wird durch die Orientierung der Teilchen herabgesetzt. Ferner verflacht die Polydispersität die Fließkurve (II, 2). Man kann von vornherein nicht entscheiden, welche Wirkung die ausschlaggebende ist. Diese Frage könnten gerade weitere Versuche besser klären, als es durch theoretische Überlegungen im voraus möglich wäre.

* * *

Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse danke ich Herrn Prof. Dr. H. A. Stuart auch an dieser Stelle auf das herzlichste. Mein Dank gilt ferner der Deutschland-Stiftung, die mir durch ein Stipendium die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Volumen zu rechnen. Ein $V_{eff} = 2\,V$ würde schon genügen, um die Gerade 4 unterhalb der Kurve 1 bzw. 2 verlaufen zu lassen. Um die Verhältnisse bei kleinem p braucht man sich nicht viel zu kümmern, weil bei kurzen Ketten noch andere Erscheinungen eine wesentliche Rolle spielen können.

[32]) W. Philippoff und K. Hess, Z. physik. Chem. Abt. B 31, 237 (1936).

[33]) Vgl. Anmerkung 14, S. 234.

Aus dem Physikalischen Institut der kaiserlichen Universität Osaka, Japan.

Über den mizellaren Aufbau der Faserstoffe, I.

Mizellen-Orientierung als Funktion des Dehnungsgrades.

Von Syôten Oka. (Eingegangen am 13. Oktober 1938)

1. Einleitung.

Eine Theorie über die Mizellen-Orientierung als Funktion des Dehnungsgrades wurde zuerst von Eckling und Kratky[1]) gegeben. Sie geht aus von der Annahme, daß die Teilchen sich wie dünne Stäbchen verhalten, die in einem völlig plastischen Medium eingebettet liegen und sich somit unabhängig voneinander bewegen können. Obwohl neuerdings eine Theorie der Netzstruktur von Hermans[2]) entwickelt worden ist, so stellt doch das Kratky'sche Bild der freischwebenden Mizellen auch einen wichtigen Grenzfall dar.

Wenn man nun das Zwischenmedium als eine zähe Flüssigkeit betrachtet, so gelangt man natürlich zu einem hydrodynamischen Problem, nämlich die Drehung eines Stäbchens in einem Strömungsfeld zu bestimmen, während Kratky das Problem nur vom geometrischen Standpunkt aus behandelt. Im folgenden wird die Berechnung unter gewissen Vernachlässigungen durchgeführt, indem man das Stäbchen als starres Ellipsoid betrachtet. Die Stäbchendicke wird also berücksichtigt, während sie in der Berechnung von Kratky vernachlässigt wurde.

2. Ungestörte Strömung der Flüssigkeit.

Entsprechend dem Kratky'schen Deformationsvorgang nehmen wir die Flüssigkeit als inkompressibel, und es seien

$$u' = C x', \quad v' = -\frac{C}{2} y', \quad w' = -\frac{C}{2} z' \qquad (1)$$

die Geschwindigkeitskomponenten der ungestörten Strömung in bezug auf ein festes Koordinatensystem x', y', z'. Hier ist C eine positive Konstante. Es ist klar, daß die Geschwindigkeitskomponenten der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial u'}{\partial x'} + \frac{\partial v'}{\partial y'} + \frac{\partial w'}{\partial z'} = 0 \qquad (2)$$

genügen.

Wir betrachten nun die Koordinaten x', y', z' eines Flüssigkeitsteilchens zur Zeit t als Funktionen von seinen Anfangskoordinaten x'_0, y'_0, z'_0 zur Zeit $t = 0$ und der Zeit t. Dann liefern die Differentialgleichungen

$$\frac{d^2x'}{dt^2} = C x', \quad \frac{d^2y'}{dt^2} = -\frac{C}{2} y', \quad \frac{d^2z'}{dt^2} = -\frac{C}{2} z' \qquad (3)$$

nach der Integration die Beziehungen

$$x' = x_0 e^{Ct}, \quad y' = y_0 e^{-\frac{Ct}{2}}, \quad z' = z_0' e^{-\frac{C}{2}t}. \qquad (4)$$

Wir betrachten nun jenen Teil der Flüssigkeit, welcher sich anfänglich in einem Kreiszylinder befindet, dessen Achse mit der x'-Achse zusammenfällt und dessen Mittelpunkt im Koordinatenanfangspunkt 0 liegt (Fig. 1a). Dann sehen wir aus (4) leicht ein, daß jener Teil in den Kreiszylinder der Fig. 1b übergeht. Die Achse ist der ursprünglichen parallel.

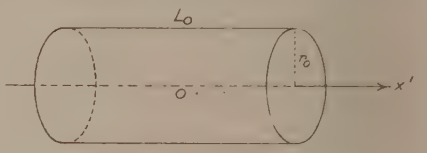


Fig. 1a

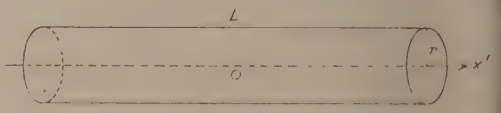


Fig. 1b

Bezeichnet man die Länge und den Radius des Kreiszylinders zur Zeit $t = 0$ mit L_0 bzw. r_0 und diejenigen Werte zur Zeit t mit L und r, so gelten die Beziehungen

$$L = L_0 e^{Ct}, \quad r = r_0 e^{-\frac{C}{2}t}. \qquad (5)$$

Für den Dehnungsgrad $v = L/L_0$ erhält man somit

$$v = e^{Ct}. \qquad (6)$$

Die x'-Achse stellt die Dehnungsrichtung dar, und der Strömungsvorgang ist axial symmetrisch.

3. Auf ein starres Ellipsoid ausgeübtes Drehmoment.

Wir untersuchen jetzt, dem Kratky'schen Bild entsprechend, die Bewegung eines starren Ellipsoides in der ungestörten Strömung. Nimmt man an, daß der Mittelpunkt des Ellipsoides zur

[1]) K. Eckling und O. Kratky, Naturwiss. **18**, 461 (1931); O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1938).

[2]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58 (1938); **83**, 71 (1938).

Zeit $t = 0$ mit dem Koordinatenanfangspunkt 0 zusammenfällt, so bleibt der Mittelpunkt des Ellipsoides dauernd an demselben Punkt 0, weil die resultierende Kraft verschwindet[3]).

Im folgenden wollen wir die Drehbewegung des Ellipsoides rechnerisch behandeln.

Bezeichnet man mit x, y, z die Hauptachsen des Ellipsoides, so ist das Ellipsoid durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \tag{7}$$

gegeben. Hier sei a die größte Halbachse.

Die Geschwindigkeitskomponenten der ungestörten Strömung in der Nähe des Ellipsoides werden dann die Form

$$\left.\begin{aligned} u &= a\,x + h\,y + g\,z + \eta z - \zeta y, \\ v &= h\,x + b\,y + f\,z + \zeta x - \xi z, \\ w &= g\,x + f\,y + c\,z + \xi y - \eta x \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

haben. Hier sind a, b, c, f, g, h die Komponenten des Tensors der Deformationsgeschwindigkeiten und ξ, η, ζ die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit der Flüssigkeit in bezug auf das rotierende Koordinatensystem x, y, z.

Unter Vernachlässigung der Trägheitsglieder in den Euler'schen Bewegungsgleichungen hat nun G. B. Jeffery[4]) gezeigt, daß die Komponenten des von der Flüssigkeit auf das Ellipsoid ausgeübten Drehmoments durch

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{16\,\pi\,\mu}{3\,(b^2\beta_0 + c^2\gamma_0)}\,[(b^2-c^2)\,f + (b^2+c^2)\,(\xi-\omega_1)], \\ M &= \frac{16\,\pi\,\mu}{3\,(c^2\gamma_0 + a^2\alpha_0)}\,[(c^2-a^2)\,g + (c^2+a^2)\,(\eta-\omega_2)], \\ N &= \frac{16\,\pi\,\mu}{3\,(a^2\alpha_0 + b^2\beta_0)}\,[(a^2-b^2)\,h + (a^2+b^2)\,(\zeta-\omega_3)]. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

gegeben sind. Dabei bedeutet μ die Viskosität der Flüssigkeit, ω_1, ω_2, ω_3 die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit des Ellipsoides in bezug auf das Koordinatensystem x, y, z. Die Konstanten α_0, β_0, γ_0 sind durch

$$\left.\begin{aligned} \alpha_0 &= \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)\,(b^2+\lambda)\,(c^2+\lambda)}}, \\ \beta_0 &= \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(b^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)\,(b^2+\lambda)\,(c^2+\lambda)}}, \\ \gamma_0 &= \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(c^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)\,(b^2+\lambda)\,(c^2+\lambda)}} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

definiert.

[3]) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. **102**, 161 (1922).

[4]) G. B. Jeffery, loc. cit.

4. Berechnung von f, g, h; ξ, η, ζ.

Die Beziehungen zwischen den beiden Koordinatensystemen x, y, z und x', y', z' seien mit Hilfe der Tabelle I der Richtungskosinus

Tabelle I.

	x'	y'	z'
x	l_1	m_1	n_1
y	l_2	m_2	n_2
z	l_3	m_3	n_3

dargestellt. Dann können wir die Komponenten der ungestörten Strömung (1) in bezug auf das Koordinatensystem x, y, z finden. Die Ergebnisse lauten:

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{3\,C}{2}\left[\left(l_1^2 - \frac{1}{3}\right)x + l_1 l_2\,y + l_1 l_3\,z\right], \\ v &= \frac{3\,C}{2}\left[l_1 l_2\,x + \left(l_2^2 - \frac{1}{3}\right)y + l_2 l_3\,z\right], \\ w &= \frac{3\,C}{2}\left[l_1 l_3\,x + l_2 l_3\,y + \left(l_3^2 - \frac{1}{3}\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Setzen wir diese Beziehungen in die Definitionsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}\left(\frac{\delta w}{\delta y} + \frac{\delta v}{\delta z}\right), \\ g &= \frac{1}{2}\left(\frac{\delta u}{\delta z} + \frac{\delta w}{\delta x}\right), \\ h &= \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v}{\delta x} + \frac{\delta u}{\delta y}\right) \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2}\left(\frac{\delta w}{\delta y} - \frac{\delta v}{\delta z}\right), \\ \eta &= \frac{1}{2}\left(\frac{\delta u}{\delta z} - \frac{\delta w}{\delta x}\right), \\ \zeta &= \frac{1}{2}\left(\frac{\delta v}{\delta x} - \frac{\delta u}{\delta y}\right) \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

ein, so erhält man leicht

$$\left.\begin{aligned} f &= \frac{3\,C}{2}\,l_2 l_3, \\ g &= \frac{3\,C}{2}\,l_3 l_1, \\ h &= \frac{3\,C}{2}\,l_1 l_2 \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

und

$$\xi = 0,\quad \eta = 0,\quad \zeta = 0. \tag{15}$$

5. Allgemeine Bewegungsgleichungen des Ellipsoides.

Setzt man (14) und (15) in (9) ein, so ergeben sich für das Drehmoment

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{16\pi\mu(b^2+c^2)}{3(b^2\beta_0+c^2\gamma_0)}\left(\frac{3}{2}\frac{C}{}\frac{b^2-c^2}{b^2+c^2}l_2l_3-\omega_1\right),\\ M &= \frac{16\pi\mu(c^2+a^2)}{3(c^2\gamma_0+a^2\alpha_0)}\left(\frac{3}{2}\frac{C}{}\frac{c^2-a^2}{c^2+a^2}l_3l_1-\omega_2\right),\\ N &= \frac{16\pi\mu(a^2+b^2)}{3(a^2\alpha_0+b^2\beta_0)}\left(\frac{3}{2}\frac{C}{}\frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}l_1l_3-\omega_3\right). \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Wir sind jetzt in der Lage, die Bewegungsgleichungen des Ellipsoides aufzuschreiben. Die Euler'schen Gleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A}\frac{d\omega_1}{dt} &= L+\omega_2\omega_3(\boldsymbol{B}-\boldsymbol{\Gamma}),\\ \boldsymbol{B}\frac{d\omega_2}{dt} &= M+\omega_3\omega_1(\boldsymbol{\Gamma}-\boldsymbol{A}),\\ \boldsymbol{\Gamma}\frac{d\omega_3}{dt} &= N+\omega_1\omega_2(\boldsymbol{A}-\boldsymbol{B}), \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

wobei $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{\Gamma}$ die auf die Hauptträgheitsachsen x, y, z bezogenen Hauptträgheitsmomente des Ellipsoides sind.

θ, φ, ψ seien die Euler'schen Winkel, die die Lage der Achsen x, y, z gegen die Achsen x', y', z' bestimmen. Dann bestehen die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\theta}\sin\psi-\dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi,\\ \omega_2 &= \dot{\theta}\cos\psi+\dot{\varphi}\sin\theta\sin\psi,\\ \omega_3 &= \dot{\varphi}\cos\theta+\dot{\psi}, \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

und

$$\left.\begin{aligned} l_1 &= \cos\theta\cos\varphi\cos\psi-\sin\varphi\sin\psi,\\ l_2 &= -\cos\theta\cos\varphi\sin\psi-\sin\varphi\cos\psi,\\ l_3 &= \sin\theta\cos\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Führt man diese Gleichungen in (17) ein, so erhält man ein System von Differentialgleichungen zweiter Ordnung zur Bestimmung von θ, φ, ψ. Die exakte Integration ist wohl sehr schwierig, so daß wir uns im folgenden auf den speziellen Fall von gestreckten Rotationsellipsoiden beschränken wollen.

6. Gestrecktes Rotationsellipsoid.

Für ein gestrecktes Rotationsellipsoid $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{\Gamma}$ erfolgt die Drehbewegung in einer Ebene, welche wir als xy-Ebene bezeichnen wollen. Bezeichnet man mit α den Winkel, den die Richtung von x mit der Richtung von x' bildet, so haben wir $l_1=\cos\alpha$, $l_2=-\sin\alpha$, $\omega_3=d\alpha/dt$. Dann folgt aus der dritten Gleichung von (17)

$$\boldsymbol{\Gamma}\frac{d^2\alpha}{dt^2}=-\frac{16\pi\mu(a^2+b^2)}{3(a^2\alpha_0+b^2\beta_0)}\left(\frac{3}{2}\frac{C}{}\frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}\sin\alpha\cos\alpha+\frac{d\alpha}{dt}\right). \quad (20)$$

Die Integration bereitet gewisse Schwierigkeiten, so daß wir jetzt die Trägheit des Ellipsoides vernachlässigen wollen ($\boldsymbol{\Gamma}/\mu \ll 1$). Dann ergibt sich

$$\frac{d\alpha}{dt}+\lambda\sin\alpha\cos\alpha=0, \quad (21)$$

wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$\lambda=\frac{3}{2}\frac{C}{}\frac{a^2-b^2}{a^2+b^2}. \quad (22)$$

Die Lösung von (21) unter der Anfangsbedingung:

$$t=0:\alpha=\alpha_0 \quad (23)$$

ist also

$$\tan\alpha=e^{-\lambda t}\tan\alpha_0. \quad (24)$$

Einer Ausgangslage α_0 ist demnach eine ganz bestimmte Lage α zu irgendeiner Zeit t zugeordnet. Wenn wir anstatt der Zeit t den Dehnungsgrad v einführen, so ergibt sich wegen (6) und (22)

$$\tan\alpha=v^{-\frac{3}{2}\frac{k^2-1}{k^2+1}}\tan\alpha_0, \quad (25)$$

wobei

$$k=\frac{a}{b} \quad (26)$$

das Verhältnis zwischen der großen (a) und kleinen Halbachse (b) bedeutet.

Vergleicht man nun die Gleichung (25) mit der entsprechenden von Kratky abgeleiteten Formel

$$\tan\alpha=v^{-3/2}\tan\alpha_0, \quad (27)$$

so findet man sofort, daß die Kratky'sche Formel in die unsrige übergeht, wenn man in jener v durch $v^{\frac{k^2-1}{k^2+1}}$ ersetzt.

Folglich wird die Verteilungsfunktion für völlige Unordnung im Ausgangszustand durch

$$J_\alpha=J_0\frac{v^{3\frac{k^2-1}{k^2+1}}}{\left[1+\left(v^{3\frac{k^2-1}{k^2+1}}-1\right)\sin^2\alpha\right]^{3/2}} \quad (28)$$

gegeben. Für Ringfaserstruktur erhalten wir anstatt der Gleichung (28) den folgenden Ausdruck

$$J_\alpha=J_0\frac{v^{\frac{3}{2}\frac{k^2-1}{k^2+1}}}{1+\left(v^{3\frac{k^2-1}{k^2+1}}-1\right)\sin^2\alpha}. \quad (29)$$

Die Gleichungen (28) und (29) entsprechen den von Kratky abgeleiteten Gleichungen

$$J_\alpha=J_0\frac{v^3}{[1+(v^3-1)\sin^2\alpha]^{3/2}} \quad (30)$$

bzw.

$$J_\alpha = J_0 \frac{v^{3/2}}{1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha}. \qquad (31)$$

Zusammenfassung.

Die Mizellen-Orientierung ist diskutiert unter Zugrundelegung eines Idealmodells, bestehend aus starren gestreckten Ellipsoiden, den Mizellen entsprechend, und einer zähen Flüssigkeit, dem Zwischenmedium entsprechend. Für den speziellen Fall der Rotationsellipsoide werden Verteilungsfunktionen unter gewissen Vernachlässigungen abgeleitet. Sie lauten:

$$J_\alpha = J_0 \frac{v^{3\frac{k^2-1}{k^2+1}}}{\left[1 + \left(v^{3\frac{k^2-1}{k^2+1}} - 1\right)\sin^2\alpha\right]^{3/2}}$$

für völlige Unordnung im Ausgangszustand, und

$$J_\alpha = J_0 \frac{v^{\frac{3}{2}\frac{k^2-1}{k^2+1}}}{1 + \left(v^{3\frac{k^2-1}{k^2+1}} - 1\right)\sin^2\alpha}$$

für Ringfaserstruktur. Dabei ist v der Dehnungsgrad, α der Winkel zwischen Stäbchenachse und Dehnungsrichtung, $k = a/b$ (>1) das Verhältnis zwischen der großen und der kleinen Halbachse. Vernachlässigt man nun die Stäbchendicke ($k \to \infty$), so geht unsere Formel in die schon von Kratky abgeleitete Formel über.

* * *

Herrn Prof. Y. Go danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien und der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Die Netzstruktur von gequollener Hydratzellulose.[1]

Von P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek.

(Eingegangen am 11. November 1938)

Die vorhergehenden Arbeiten über den Feinbau und den Deformationsmechanismus der Faserstoffe[1]) haben übereinstimmend zur Auffassung geführt, daß Hydratzellulose eine Netzstruktur besitzt, in der die benachbarten Mizellen durch gemeinsame Hauptvalenzketten miteinander verwachsen sind. Der eine von uns hat die Orientierungsvorgänge bei der Deformation eines solchen Netzes rechnerisch behandelt[2]), um dann aus dem Vergleich mit dem Experiment eine quantitative Stütze für die Existenz der Netzstruktur zu gewinnen. Die ersten diesbezüglichen Ergebnisse ließen diesen Weg hoffnungsvoll erscheinen.

P. H. Hermans und A. J. de Leeuw[1]) haben nun in letzter Zeit isotrope Hydratzellulosefäden von hohem Quellungsgrad hergestellt und die Orientierungsvorgänge bei der Deformation durch Messung der Quellungsanisotropie zu analysieren versucht. Sie sind dabei zu ganz bestimmten Vorstellungen über den Feinbau und den Deformationsmechanismus gekommen, wobei sie sich eng an die von O. Kratky gegebenen rechnerischen Grundlagen anschlossen.

Da die von den erstgenannten Autoren hergestellten Fäden vermöge ihrer guten Dehnbarkeit und sonstigen Eigenschaften als Objekt zur quantitativen Prüfung solcher Vorstellungen besonders geeignet erscheinen, ließ eine gemeinsame Untersuchung mit dem Ziele einer Prüfung der Theorie auf röntgenographischem Wege an Hand des genannten Materiales eine wesentliche Förderung der Probleme erhoffen.

1. Ergebnisse der Deformationstheorie.

Es kann hier nur eine Zusammenstellung jener Ergebnisse einer vorhergehenden Arbeit[3]) gebracht werden, welche sich auf die durchzuführende experimentelle Prüfung beziehen. Bezüglich der Begründung muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden.

Jedes mizellare Netz kann man sich aus durchgehenden Ketten von Mizellen aufgebaut denken, welche durch querverbindende Mizellen zusammengehalten werden. Für den Ordnungsvorgang einer isolierten Einzelkette von Mizellen

[1]) VII. Mitteilung der Reihe: „Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe" von O. Kratky und Mitarbeitern (I.—VI. Mitt.: Kolloid-Z. **64**, 312 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); **80**, 139 (1937); **84**, 149, 268 (1938) und zugleich VII. Mitt. der Reihe: „Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose" von P. H. Hermans und Mitarbeitern (I.—V. Mitt.: Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58 (1938); **83**, 71 (1938); **86**, 107 (1939). VI. Mitt. Rec. Trav. chim. Pays-Bas (im Druck.)

[2]) O. Kratky, III. und V. Mitt.

[3]) O. Kratky, V. Mitt.

wird die plausible Annahme gemacht, daß die Drehungsgeschwindigkeit eines einzelnen Kettengliedes (einer Mizelle) proportional dem Sinus des Winkels α ist, welchen diese Mizelle mit der Dehnungsrichtung einschließt.

Vor der Dehnung sollen in der Kette alle Mizellrichtungen mit gleicher Häufigkeit J_0 vertreten sein. Durch die Dehnung wird dann bei Zugrundelegung des Sinusansatzes eine Verteilung $J\alpha$ zustandekommen gemäß:

$$\frac{J_\alpha}{J_0} = \frac{e^{2\tau}\left(1+\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1+e^{2\tau}\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}, \qquad (1)$$

welcher Ausdruck von $\alpha = 0$ bis $\alpha = 2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}$ gilt. Größere Winkel sind im gedehnten Objekt überhaupt nicht realisiert. Die einer fiktiven „Dehnungszeit" proportionale Größe τ hängt mit dem Dehnungsgrad v durch die Beziehung zusammen:

$$v = \frac{2}{a-1}\left(a+1+\frac{4a}{a-1}\ln\frac{a+1}{2a}\right), \qquad (2)$$

wobei $a = e^{2\tau}$.

Der durch (2) gegebene Zusammenhang zwischen τ und v ist in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Man hat nun zu dem experimentell bestimmten v aus dieser Kurve die zugehörige Größe τ zu entnehmen und mit dieser in (1) einzugehen.

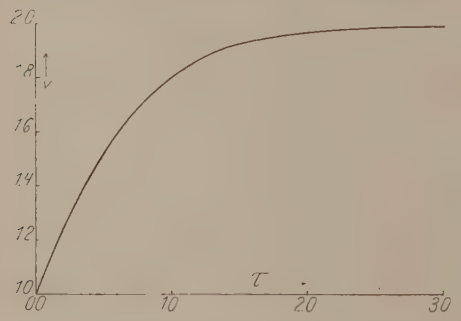


Fig. 1. Zusammenhang zwischen τ und v.

Es fragt sich nun, ob die angedeutete Theorie für die zur Untersuchung gelangenden Hydratzellulosefäden überhaupt zuständig sein kann. Da aus verschiedenen Gründen eine Ordnung in kleinen Bereichen anzunehmen ist und sich das Material als sehr dehnbar erweist, darf man für das Netz — wie in der V. Mitteilung von O. Kratky ausgeführt wurde[4]) — ein Verhalten erwarten, das dem für die Einzelketten berechneten weitgehend ähnlich ist. Der den Beziehungen (1) und (2) zugrundeliegende Sinusansatz stellt nun die plausibelste Annahme für das Verhalten einer Einzelkette dar. Die Prüfung der obigen Formeln wird also tatsächlich zeigen, ob die bisher entwickelten grundsätzlichen Gedanken über die Netzstruktur richtig sind.

[4]) Vgl. auch Hermans, Kolloid-Z. 83, 79 (1938).

2. Die Deformationsversuche und Röntgenaufnahmen.

Die weitestgehende Aufklärung ist zweifellos von einer Untersuchung der Deformationsvorgänge mittels der Röntgenmethode zu erwarten. Ihre erfolgreiche Anwendbarkeit setzt allerdings voraus, daß einigermaßen scharfe Röntgendiagramme erhalten werden. Diese Bedingung hat gewisse Einschränkungen bezüglich der der Untersuchung zugänglichen Objekte zur Folge.

Wir haben drei Arten von Deformationsversuchen nebst entsprechenden Röntgenaufnahmen durchgeführt.

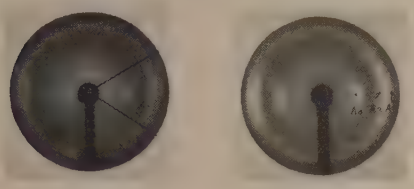
a) Die 500 bis 600 Proz. gequollenen Hydratzellulosefäden wurden im Ambronn'schen Dehnungsapparat in Wasser gedehnt und nun im eingespannten Zustand unter Berieselung mit Wasser, also unter Erhaltung des Quellungsgrades, aufgenommen. Im ungedehnten und wenig gedehnten Zustand erhält man auf diesem Wege jedoch nur Diagramme, welche für die Bestimmung des Ordnungszustandes der Zellulose wenig geeignet sind. Die Interferenzen des Wassers dominieren nämlich an Intensität sehr beträchtlich und die schwächeren Zelluloseeinterferenzen sind außerdem stark verbreitert. Man kann daraus schließen, daß bei so hohen Quellungsgraden keine exakte gittermäßige Ordnung vorliegt oder zumindest die exakt gittermäßig geordneten Bereiche sehr klein sind. Erst bei Dehnungen über 80 Proz., wo der Dehnungsvorgang selbst bereits zu einer weitgehenden Entquellung führt, treten die Zelluloseinterferenzen einigermaßen intensiv und scharf hervor[5]). Das Röntgendiagramm eines derart 90 Proz., d. i. bis $v = 1{,}90$, gedehnten

Fig. 2.
Faserdiagramm des Hydratzellulosefadens, 90 Proz. naß gedehnt und während der Aufnahme mit Wasser berieselt.

[5]) Auf den Originalaufnahmen kommen die Interferenzen wesentlich besser zum Vorschein, als auf den Reproduktionen.

Präparates ist in Fig. 2 wiedergegeben und wird bei der Diskussion verwertet werden. Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden mit Cu-K_α-Strahlung in einer Faserkamera hergestellt.

b) Die Fäden wurden im Quellungsmittel gedehnt, unter Spannung getrocknet und aufgenommen. Fig. 3a und 3b zeigt zwei Dia-



a) $v = 1{,}90$ b) $v = 2{,}20$

Fig. 3. Faserdiagramme des Hydratzellulosefadens, naß gedehnt, unter Spannung getrocknet und aufgenommen.

gramme von 90 bzw. 120 Proz. gedehnten Fäden. Der Vorzug gegenüber den Aufnahmen im nassen Zustand besteht in den wesentlich klareren Bildern. Allerdings erfolgt bei der Trocknung im allgemeinen eine Verbesserung der Orientierung, weshalb das Verfahren für eine exakte quantitative Untersuchung der Deformationsvorgänge nicht ohne weiteres geeignet ist. Immerhin stellt die Orientierung in getrocknetem Zustand eine sichere obere Grenze für die Güte der Orientierung vor dem Trocknen dar, eine Tatsache, die für bestimmte Schlüsse verwertbar ist.

c) Das eigentliche Ziel der Arbeit ist aber eine möglichst exakte Prüfung der Theorie über einen hinreichend großen Dehnungsbereich. Es konnte bei den naß aufgenommenen Fäden nicht erreicht werden, weil man bei diesen erst im letzten Drittel der Dehnung überhaupt einigermaßen verwertbare Diagramme erhält. Bei den Diagrammen von Fäden, die nach der Dehnung getrocknet wurden, besteht die erwähnte Schwierigkeit der Orientierungsänderung beim Trocknen. So blieb denn als einziger Weg eine Dehnung der Fäden im lufttrockenen Zustand. Man erhält dann bei jedem Dehnungsgrad scharfe Diagramme und entgeht gleichzeitig der Schwierigkeit einer beim Trocknen auftretenden schwer erfaßbaren Orientierungsänderung. Allerdings war vorläufig eine Dehnung nur bis knapp über 80 Proz. möglich[6]).

Wie in allen Fällen wurde auch hier die Deformation im Ambronn'schen Dehnungsapparat vorgenommen. Wir brachten im Verlaufe von etwa einer Stunde auf den gewünschten Dehnungsgrad, beließen das Präparat durch mindestens 12 Stunden im eingespannten Zustand und nahmen nun das Röntgendiagramm auf.

Diese Zeit von 12 Stunden genügt auf Grund von orientierenden Vorversuchen, um die durch den Dehnungsvorgang erzeugte elastische Spannung weitgehend abklingen zu lassen. Wenn man also nach erfolgter Aufnahme den Faden aus der Einspannvorrichtung entfernt, so kontrahiert er sich nur sehr langsam und insgesamt um einen Betrag, der nur wenige Prozente der ursprünglichen Dehnung ausmacht. Wir haben also einen stabilen Zustand vor uns, der sich einerseits im Verlaufe der Aufnahme selbst nicht mehr ändert, und anderseits zum weit überwiegenden Teil eine rein plastische Dehnung darstellt. In Fig. 4 sind die Diagramme von derart um 24, 59 und 82 Proz. gedehnten Fäden wiedergegeben.

a) $v = 1{,}82$ b) $v = 1{,}59$ c) $v = 1{,}24$

Fig. 4. Faserdiagramme des Hydratzellulosefadens, trocken gedehnt und im eingespannten Zustand aufgenommen.

Die Begrenzung dieser Versuche auf einen Dehnungsbereich bis knapp über 80 Proz. läßt die unter a) und b) beschriebenen Versuche trotz ihrer Mängel insofern wichtig erscheinen, als sie eine gewisse Ergänzung und Abrundung des durch die exaktere Prüfung erhaltenen Bildes brachten.

3. Die Auswertung der Röntgendiagramme trocken gedehnter Fäden.

Theoretisch am leichtesten auszuwerten wäre die diatrope Interferenz — sie entspricht der normal zur Mizellachse verlaufenden Ebene — weil ihre Intensität proportional der Häufigkeit J_a längs des Reflexionskreises auf der Lagenkugel ist. Leider hat diese Interferenz in allen

[6]) Hermans fand bei trockenen Fäden Dehnungsgrade bis zu 120 Proz. Nun hängt die maximale Dehnbarkeit erheblich von Feinheiten in den Herstellungsbedingungen, dem Alter der Fäden u. dgl. ab. Es ist auf die örtliche Trennung der beiden Laboratorien, in welchen die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, zurückzuführen, daß die optimalen Bedingungen noch nicht bei den Röntgenversuchen verwertet werden konnten. Es bleibt dies weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Ordnungen eine so geringe Intensität, daß an eine photometrische Ausmessung nicht zu denken ist. Wir mußten uns daher entschließen, paratrope Interferenzen heranziehen.

Wir beginnen mit den unter c) beschriebenen Diagrammen der trocken gedehnten Fäden, von welchen wir die zuverlässigste Prüfung der theoretischen Ansätze erhoffen.

Wie Fig. 4 zeigt, ist die innerste paratrope Interferenz frei von Überlagerungen mit anderen Punkten und für eine Photometrierung genügend scharf. Der Verlauf der Intensität wurde durch Photometrierung längs mehrerer Radien der Aufnahmen ermittelt, wie dies das Schema Fig. 5 anschaulich macht. Die Fig. 6, 7 und 8 bringen die Photometerkurven der drei Diagramme längs je einiger Radien eines Quadranten. Bei jeder der Kurven ist der Winkel β angegeben (s. Fig. 5), welchen der betreffende Radius mit dem Äquator des Diagrammes — horizontale Mittellinie — einschließt. Der linke Rand der Fig. 6, 7 und 8 ist immer 8 mm von jenem Punkte des Photometerdiagrammes entfernt, der der Mitte der Röntgenaufnahmen entspricht, und die oberen Enden der einzelnen Diagramme liegen stets 12 mm unterhalb der Nullinie. Das Übersetzungsverhältnis der Reproduktionen gegenüber den Originalaufnahmen beträgt vier.

Aus jeder Kurve kann man die Intensität für einen Punkt des Debye-Scherrer-Kreises entnehmen. Es ist nämlich jene Intensität, die an Stelle der gestrichelten Linie (Fig. 6a) herrscht, die im Maximum des innersten Punktes A_0 eingezeichnet ist. Nun setzt sich die gemessene Intensität an jeder Stelle der

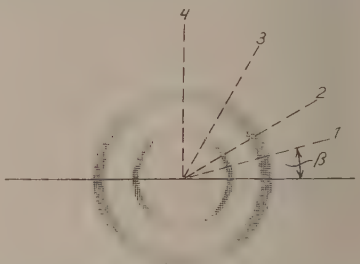
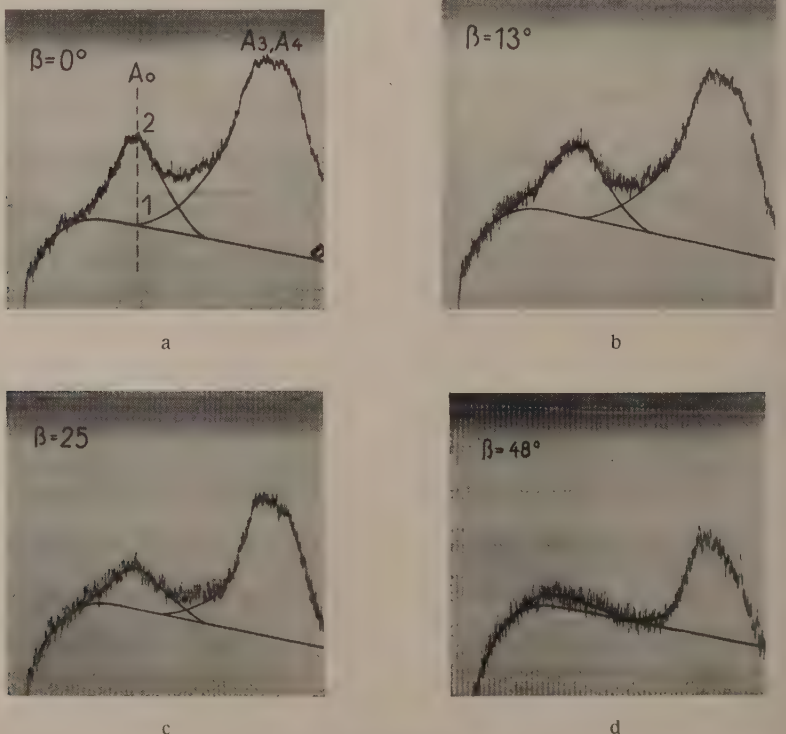


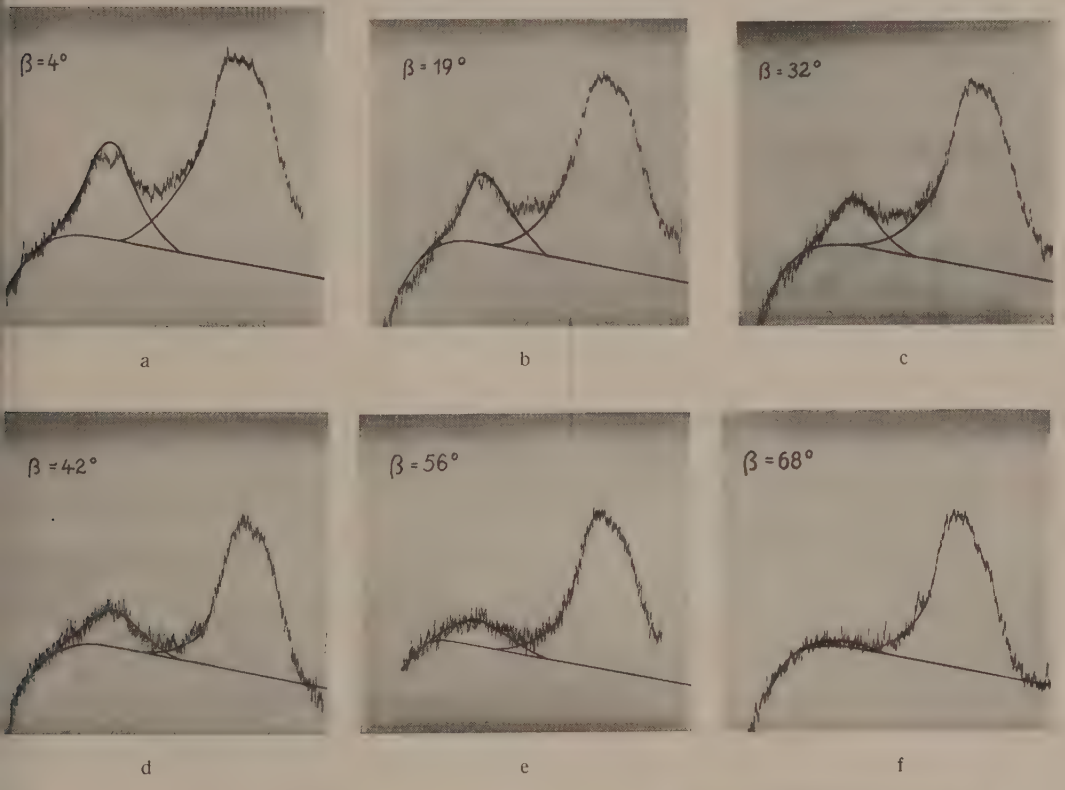
Fig. 5. Schema für die Photometrierung längs einiger Radien (1, 2, 3, 4).



a b c d

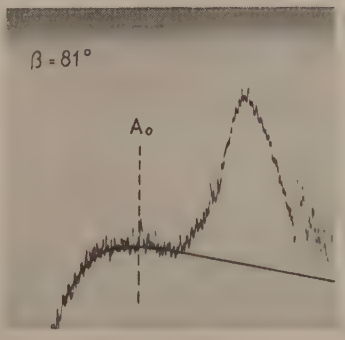
Fig. 6. Photometerkurven des Diagrammes Fig. 4a, $v = 1{,}82$.

Fig. 7. Photometerkurven des Diagrammes Fig. 4b, $v = 1{,}59$.



Photometerkurve aber bekanntlich aus dem Untergrund und der eigentlichen Interferenzintensität zusammen. Will man letztere allein erhalten, so ist also der Untergrund abzuziehen. In dieser Operation liegt nun die unangenehmste Fehlerquelle der ganzen Auswertung und es machen sich gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten, sowie verschiedene Mängel, die dem vorliegenden experimentellen Material noch anhaften, hier besonders bemerkbar.

Wir gingen bei der Auswertung davon aus, daß bei nicht zu kleiner Dehnung in der Umgebung des Zeniths der Aufnahme die Intensität aller paratropen Interferenzen, also auch von A_0, praktisch auf Null abgesunken ist. Es ist dies eine charakteristische Forderung der Theorie und ist auch aus dem Verlauf der Photometerkurven, namentlich an Fig. 7, ersichtlich. Wir betrachten demgemäß auf Fig. 7g den Verlauf der Kurve in der Umgebung jener Stelle, an welcher das Maximum von A_0 liegen würde (gestrichelt eingezeichnet) als reine Untergrundschwärzung.



g

Machen wir die weitere behelfsweise Annahme, daß der Untergrund auf allen zu einem Diagramm gehörigen Photometerkurven gleich stark ist, so ergibt sich die auf den Aufnahmen Fig. 7a bis 7f ersichtlich gemachte Zerlegung des Gesamtausschlages in die drei Anteile: Untergrund,

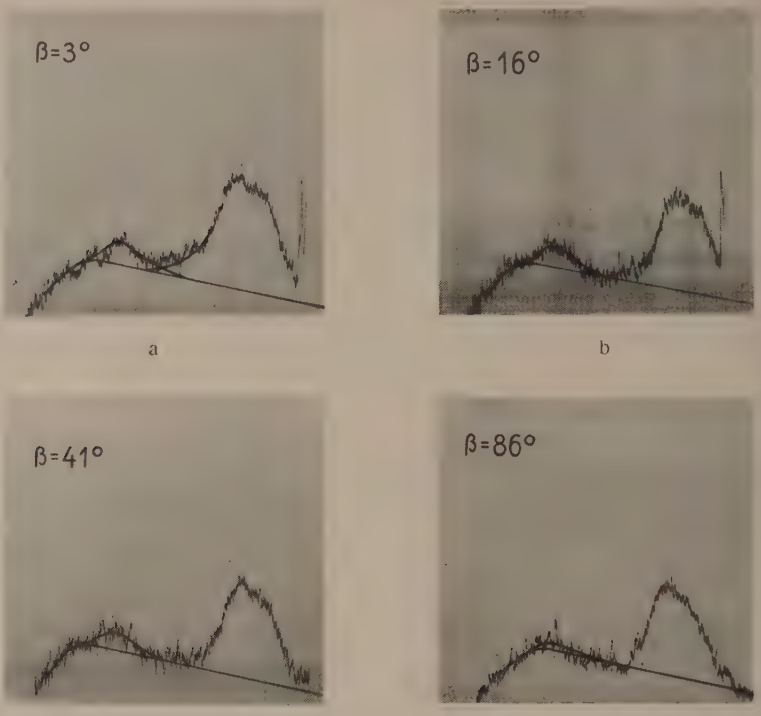


Fig. 8. Photometerkurven des Diagrammes Fig. 4c, $v = 1{,}24$.

Interferenz A_0 und starke äußere Interferenzen[7]). Wir sehen, daß dieses Vorgehen zwanglos möglich ist und nach der Kurvenform tatsächlich sehr plausibel scheint. Wir sind uns natürlich dennoch darüber klar, daß es sich hier um eine erste Näherung handelt.

Bei den anderen Aufnahmen Fig. 6 und 8 wurde in analoger Weise vorgegangen und dem Untergrund die gleiche Neigung erteilt wie in Fig. 7. Wenn nämlich der Relativanstieg der Untergrundschwärzung bei allen diesen Zelluloseaufnahmen der gleiche ist, — wieder eine plausible Annahme für eine erste Näherung — dann ergibt sich, wie leicht zu zeigen ist, für nicht zu stark verschiedene absolute Intensitäten tatsächlich ein fast paralleler Verlauf der Untergründe.

Weitaus am unsichersten ist die Auswertung bei Fig. 8, wo bei der Festlegung der Höhe des Untergrundes — Abstand von der Nullinie oder dem oberen Rand der Aufnahme — eine merkliche Willkür herrscht, von der das Endergebnis abhängt.

Die gesuchte Schwärzung der Interferenz A_0 ist dann einfach durch $\log \frac{J_0}{J}$ gegeben, wobei J_0 der dem Untergrund an der Stelle des Maximums entsprechende Ausschlag ist (z. B. der Abstand des Punktes 1 in Fig. 6a von der Nullinie), und J der dem Maximum selbst entsprechende Ausschlag (Abstand von 2 in Fig. 6a von der Nullinie).

Wir haben im ganzen gesehen, daß die Auswertung mit mehr oder weniger großen Unsicherheiten behaftet war. Es ergeben sich so zahlreiche neue Aufgaben für die weitere bereits in Angriff genommene experimentelle Untersuchung.

Auf dem beschriebenen Weg wurde aus jeder Photometerkurve ein Wert für die Intensität von A_0 an der betreffenden Stelle β des Interferenzkreises gewonnen. Aus allen zu einem Diagramm gehörigen Photometerkurven erhält man so den

[7]) Streng genommen dürfen nur Schwärzungen additiv zerlegt werden. Bei den vorliegenden Intensitätsverhältnissen ist aber der bei der additiven Zerlegung von Photometerausschlägen begangene Fehler sehr klein.

Verlauf der Intensität längs des Interferenzkreises, indem man die erhaltenen Einzelintensitäten gegen den Winkel β in ein Diagramm einzeichnet. In Fig. 9 sind die derart gewonnenen Ergebnisse für die drei in Fig. 4 wiedergegebenen Aufnahmen dargestellt. Unsere Aufgabe wird es nun sein, den Verlauf der Kurven mit den theoretischen Formeln zu vergleichen.

4. Vergleich zwischen Experiment und Theorie.

Was wir unmittelbar experimentell gefunden haben, ist nicht die Verteilungshäufigkeit der verschiedenen Mizellrichtungen, wie sie in der V. Mitteilung berechnet wurden und wofür wir eingangs dieser Arbeit die Formel nochmals zusammengestellt haben, sondern das Experiment gab uns die Intensitätsverteilung längs des Interferenzkreises einer paratropen Ebene. Diese hängt wohl mit der Verteilung der Mizellrichtung in gesetzmäßiger Weise zusammen, ist aber mit ihr nicht identisch. Unsere Aufgabe muß es nun sein, diesen Zusammenhang herzustellen. Wie aus einer sinngemäßen Übertragung des in einer früheren Mitteilung[8]) Gesagten hervorgeht, ist die Intensität längs eines Meridians für jede paratrope Ebene gegeben durch:

$$F_\beta = \int_\beta^{2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}} \frac{J_\alpha \cdot \sin \alpha}{\sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \beta}} d\alpha ,$$

wo α und β die bekannte Bedeutung hat. β ist zugleich der Abstand der betreffenden Punkte am Meridian der Lagenkugel vom Äquator. Diese Beziehung ist nun mit (1) zu vereinigen, wodurch wir erhalten:

$$F_\beta = \int_\beta^{2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}} \frac{J_0 \cdot e^{2\tau} \cdot \sin \alpha \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1 + e^{2\tau} \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \beta}} d\alpha .$$

Unsere Aufgabe wird nun darin bestehen, diese Formel auszuwerten.

Durch eine trigonometrische Umformung erhält man zunächst:

$$F_\beta = \int_\beta^{2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}} \frac{J_0 \cdot e^{2\tau} \cdot \sin \alpha}{\left(\cos^2 \frac{\alpha}{2} + e^{2\tau} \sin^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \sin^2 \beta}} \cdot d\alpha .$$

Man setzt

$$\cos \alpha = x$$

[8]) O. Kratky, I. Mitt. S. 217.

und

$$x = \frac{\cos \beta \,(1 - y^2)}{(1 + y^2)}$$ [9])

und erhält

$$F_\beta = 2 J_0 k^2 \int_0^v \frac{y^2 + 1}{(y^2 + u^2)^2} d y ,$$

wobei

$$v^2 = \frac{a \cos \beta + b}{a \cos \beta - b} ;$$

$$u^2 = \frac{a + b \cos \beta}{a - b \cos \beta} ;$$

$$a = 1 + k^2 ;$$

$$b = 1 - k^2 ;$$

$$k = e^{2\tau} .$$

Wir zerlegen nun das Integral in die beiden Summanden:

$$F_\beta = 2 J_0 k^2 \left\{ \int_0^v \frac{y^2 \cdot d y}{(y^2 + u^2)^2} + \int_0^v \frac{d y}{y^2 + u^2} \right\},$$

die sich nach Substitution von

$$y = u z$$ [10])

auf ein einziges zurückführen lassen, welches durch Integration nach Teilen lösbar ist. Wir finden:

$$F_\beta = \frac{J_0 k^2}{u^3} \left[(u^2 + 1) \operatorname{arc\,tg} w - \frac{w (u^2 - 1)}{w^2 + 1} \right],$$

$$\text{worin } w = \frac{v}{u} . \qquad (3)$$

Wir haben also aus der Verteilung J_v der Mizellrichtungen die zu erwartende Intensitätsverteilung längs des Meridians der paratropen Ebene berechnet.

Experimentell haben wir aber die Intensitätsverteilung längs des Reflexionskreises[11]) bestimmt und nicht längs des Meridians. Unter Benützung von bereits früher Gesagtem[12]) läßt sich aber zeigen, daß die bestehenden Unterschiede bei der Kleinheit des Glanzwinkels für $A_0 \left(\cos \frac{\vartheta}{2} = 0{,}995\right)$ unbedenklich vernachlässigt werden können.

In Fig. 9 wurden auch die mittels (3) berechneten Kurven zum Vergleich mit dem Experiment eingezeichnet. Die Übereinstimmung darf als eine erste Näherung betrachtet werden. Wenn die Unterschiede auch zum Teil innerhalb der Fehlergrenzen der Auswertung liegen, so wird man doch — namentlich aus den endlichen Intensi-

[9]) Serret-Scheffers (Leipzig 1909), II, 73—74.
[10]) Serret-Scheffers II, S. 66—67.
[11]) Bezüglich dieser Begriffe vgl. M. Polanyi, Z. Physik 7, 149 (1921).
[12]) O. Kratky, I. Mitt., S. 217.

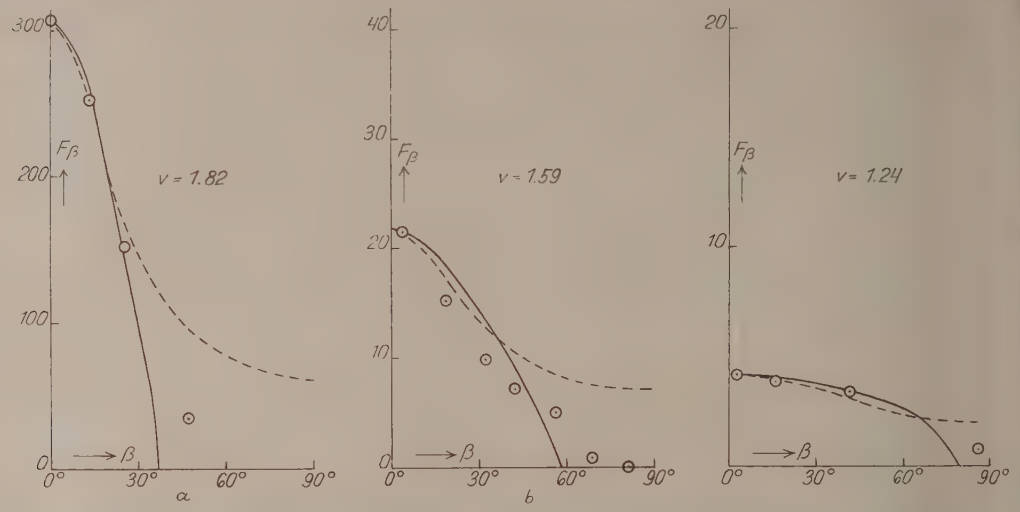


Fig. 9. Intensitätsverlauf längs der paratropen Interferenz A_0 bei Hydratzellulose. Punkte: experimentell; ausgezogene Kurve: berechnet für Netzstruktur; gestrichelte Kurve: berechnet für frei schwebende Mizellen.

täten jenseits des theoretischen Grenzwinkels — jetzt schon annehmen dürfen, daß gewisse echte Differenzen zwischen Theorie und Experiment bestehen. Es ist dies bei der Anwendung so schematischer Ansätze, wie sie in die Theorie eingehen, gar nicht anders zu erwarten.

Zum Vergleich sind noch die theoretischen Kurven für den Fall eingezeichnet, daß die Mizellen untereinander nicht netzartig verhängt sind, sondern frei im Quellungsmittel schweben (erster Grenzfall). Betrachten wir nunmehr die Lagen der experimentellen Kurven im Hinblick auf diese beiden Grenzfälle, so stärkt dies — ungeachtet aller experimentellen Vorbehalte — durchaus die Überzeugung, daß hier ein weitgehend netzartiges Gebilde vorliegt und die entwickelte Theorie eine als erste Näherung durchaus brauchbare Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse liefert.

5. Diskussion der Röntgendiagramme naß gedehnter Fäden.

Wir gehen nun zur Besprechung der Diagramme Fig. 2 und 3 über. Wie ausgeführt wurde, stammt Fig. 2 von einem in feuchtem Zustand um 90 Proz. gedehnten und dann feucht aufgenommenen Faden, Fig. 3 dagegen von feucht um 90 bis 120 Proz. gedehnten und nach darauffolgender Trocknung aufgenommenen Präparaten.

Wie der Vergleich von Fig. 2 und 3a zeigt, ist die Intensitätsverteilung längs der anderen paratropen Interferenzen A_3 und A_4 der beiden Figuren annähernd identisch. Wohl zeigt die genaue Untersuchung, daß bei der Trocknung eine gewisse Orientierungsverbesserung auftritt[13]), doch können wir offenbar in diesen Dehnungsbereichen davon in erster Näherung absehen. Wir beziehen uns im folgenden lieber auf das Diagramm des vorher getrockneten Fadens, weil auf diesem die innere paratrope Interferenz A_0 deutlich wahrnehmbar ist und diese, weil frei von Überlagerungen mit anderen Interferenzen, ein einwandfreies Maß für die Verwacklung der Mizellen abgibt. Durch die Quellung wird, wie der Vergleich der Fig. 2 und 3a zeigt, in erster Linie diese Interferenz betroffen, aus Gründen, die aus der blättchenförmigen Mizellgestalt verstanden werden können.

Nach (1) und (2) entspricht einer Dehnung von 90 Proz. ein Grenzwinkel von $\alpha_g = 31^0$. Ein solcher ist in Fig. 3a tatsächlich in erster Näherung realisiert, wie die eingezeichneten Radien zeigen. Das Ergebnis der Deformation lufttrockener Fäden miteinbeziehend, dürfen wir also feststellen, daß bis nahe an den theoretischen Grenzwert der Dehnung von 100 Proz. ($\nu = 2$) der Sinusansatz den Ordnungsverlauf gut wiedergibt.

Bei einer Dehnung bis 100 Proz. sollte nun eine vollkommene Ausrichtung der Mizellen erfolgen. Wie aber Fig. 3b zeigt, findet keine

[13]) Aus den Reproduktionen sind derartige Feststellungen nicht mit Sicherheit möglich, um so mehr, als die absoluten Intensitäten in den Figuren ziemlich verschieden sind.

nennenswerte Verbesserung der Orientierung gegenüber einer 90proz. Dehnung statt[14]), wohl aber noch eine merkliche Verstärkung der Interferenzen. Entgegen der Aussage der Theorie ist nun die Dehnbarkeit auch nicht zu Ende, sondern eine weitere Dehnung um noch etwa 20 Proz., d. h. bis an einen Dehnungsgrad von $v = 2{,}20$ möglich, wie schon der eine von uns[15]) mitgeteilt hat.

6. Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung.

Das Ergebnis der röntgenographischen Verfolgung der Orientierungsvorgänge an den hier untersuchten Hydratzellulosefäden bei Dehnungen bis etwa 80 Proz. steht in befriedigendem Einklang mit der von dem einen von uns entwickelten Theorie des Deformationsmechanismus einer Netzstruktur mit einer Ordnung in kleinen Bereichen[16]).

Im Sinne früherer Ausführungen[16]) läßt übrigens die große Dehnbarkeit allein schon auf eine Ordnung in kleinen Bereichen schließen, und es wird dann durchaus verständlich, daß die gegebenenfalls bestehenden Querverbindungen den Ordnungsvorgang nicht wesentlich behindern. Demzufolge gestattet der zunächst nur für Einzelketten plausible Sinusansatz die tatsächlichen Verhältnisse gut zu beschreiben.

Es stellt sich aber heraus, daß die Theorie jedenfalls an den nassen Fäden nur bis zu Dehnungsgraden von etwa 80—90 Proz. zutrifft. Bei dem theoretischen Maximalwert der Dehnbarkeit, nämlich bei 100 Proz., stellt die wirklich vorhandene Mizellorientierung noch keine ideale Faserstruktur dar und sie wird auch bei noch weiterer Dehnung — welche von der Netztheorie überhaupt nicht gestattet ist — kaum mehr verbessert. Die bei diesen höheren Dehnungsgraden anscheinend auftretende Verstärkung der Interferenzen deutet aber darauf hin, daß hier ein Anwachsen des gittermäßig geordneten Anteiles stattfindet. Eine endgültige Aussage in dieser Richtung wird aber erst nach genauer quantitativer Untersuchung möglich sein.

Gegen Ende der nach der Theorie zulässigen Dehnbarkeit tritt also offenbar ein neues, von dieser zunächst nicht vorgesehenes Phänomen auf, dessen nähere Aufklärung uns besonders wichtig erscheint und bei dem weitere Untersuchungen anzuknüpfen hätten.

Es dürfte eine vertiefte Einsicht in den tatsächlich erreichten Endzustand für die technologische Seite des Problems von besonderer Bedeutung sein. Der eine von uns (Hermans) hat in einer vorangehenden Arbeit[17]) gefunden, daß die Bruchfestigkeit von in stark gequollenem Zustande gedehnten und dann getrockneten Fäden bis zu einer Dehnung von etwa 100 Proz. stark zunimmt, jedoch bei Dehnungsgraden oberhalb von 100 Proz. wieder zurückgeht. Die nach obigen Befunden bei diesen höchsten Dehnungen noch erfolgende Vermehrung des gittermäßig geordneten Anteiles geht offenbar nicht mit einer Verbesserung der Festigkeit parallel (vgl. auch weiter unten).

Vergleichen wir nun noch die Ergebnisse dieser Arbeit mit den von Hermans und de Leeuw bei der Untersuchung der Deformationsvorgänge mit Hilfe der Quellungsanisotropie erhaltenen.

Obwohl das Studium der Quellungsanisotropie noch in seinen Anfängen steht und mangels genügend breiter Erfahrung an verschiedenartigen Objekten eine sichere und hypothesenfreie Deutung der Experimente, wie sie die Röntgenuntersuchung vermittelt, noch nicht möglich ist, dürfte diese Methodik aber als unabhängige und ergänzende Untersuchung zu einer Förderung der Probleme beitragen können.

Auch die Hermans'schen Arbeiten ergeben nun, was die Deformation gequollener Hydratzellulosefäden anbelangt, in großen Zügen eine Übereinstimmung mit der Kratky'schen Theorie der Netzstruktur. Bei der Dehnung trockener Fäden wurde aber gefunden[18]), daß, nach dem Verlaufe der Quellungsanisotropie beurteilt, nur eine äußerst mangelhafte Orientierung der mizellaren Struktur erfolgt. Auch die technologischen Eigenschaften der trocken gedehnten Fäden (Festigkeit und Dehnbarkeit) deuten darauf hin[19]), daß sich bei der Trockendehnung noch wesentlich andere Vorgänge abspielen müssen, als bei der Dehnung im gequollenen Zustand. So ist z. B. die mechanische Festigkeit der trocken gedehnten Fäden der Festigkeit der im feuchten Zustand gedehnten und dann entquollenen Fäden weit unterlegen.

Da nun aber nach der röntgenographischen Prüfung auch bei der Trockendehnung eine ebenso gute Orientierung festgestellt wird, wie bei der

[14]) Hier gilt wieder, daß derartige Feststellungen mit Sicherheit nur an Originaldiagrammen möglich sind.

[15]) P. H. Hermans, V. Mitt., Kolloid-Z. 86, 107 (1939).

[16]) O. Kratky, V. Mitt.

[17]) P. H. Hermans, V. Mitt.

[18]) P. H. Hermans, III. Mitt.

[19]) P. H. Hermans, V. Mitt.

Naßdehnung, zwingt sich uns der Schluß auf, daß die erwähnten technologischen Eigenschaften nicht in erster Linie von dem röntgenographisch feststellbaren Orientierungsgrad des sogenannten kristallinen Anteiles der Zellulose bestimmt werden.

Zwei aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellte Zellulosefäden mit annähernd gleichem röntgenographischem Orientierungsgrad können somit sehr verschiedene Festigkeiten aufweisen. Die Methode der Quellungsanisotropie erscheint nun insofern von besonderer Wichtigkeit, als der nach ihr beurteilte „Orientierungsgrad" auch tatsächlich einen großen Unterschied zwischen diesen beiden Fällen zu erkennen gibt[20]).

Wir haben gesehen, daß die vorliegende Untersuchung zu einer wesentlichen Erweiterung unserer Erfahrungen geführt hat, indem die schematische Netztheorie bezüglich der kristallinen Anteile bei Dehnungen bis 80 Proz. als zutreffend gelten darf. Ferner wurden für die weitere Untersuchung ganz bestimmte Fragestellungen formuliert, die sich einerseits auf das Nachhinken der Orientierung bei ganz großen Naßdehnungen hinter der Theorie, anderseits auf die anomale Quellungsanisotropie bei trocken gedehnten Fäden beziehen. Es liegt die Vermutung nahe, daß beide Erscheinungen mit den in der Netztheorie bisher noch nicht näher erfaßten amorphen Anteilen zusammenhängen, auf die nun ein erhöhtes Augenmerk gelenkt werden muß[20]).

[20]) Vgl. auch Hermans, Monatschr. f. Textilind. **53**, 305 (1938) und Mitt. d. deutschen Forschungsinstitutes für Textilind. [1938] (im Druck).

* * *

Den Herren Professoren Dr. H. Mark und Dr. A. Kailan sind wir für ihr Interesse an unserer Untersuchung, sowie für die Ermöglichung ihrer experimentellen Durchführung zu großem Dank verpflichtet. Die Akademie der Wissenschaften in Wien hat die Arbeit durch Verleihung eines Stipendiums an den einen von uns (K.) gefördert, wofür wir auch hier unseren besten Dank aussprechen.

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke.

III. Der Zusammenhang zwischen Hydratation und Verkleisterung der Stärke.

Von A. Küntzel und K. Doehner. (Eingegangen am 23. Oktober 1938)

Wie zuerst E. Wöhlisch und R. du Mesnil de Rochemont[1]) durch dilatometrische Messungen und später A. Küntzel und F. Prakke[2]) auch mit Hilfe pyknometrischer Bestimmungen gezeigt haben, findet beim Verleimen des Kollagens eine Volumendilatation statt. Das Volumen des Systems Kollagen—Wasser ist nach der Verleimungserwärmung auf 70° und Wiederabkühlung auf die ursprüngliche Meßtemperatur größer, als es vor der Verleimung war, und zwar beträgt der Volumenzuwachs für 1 g Kollagen (wasserfrei) 0,008—0,01 ccm.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß zwischen der Kollagenverleimung und der Stärkeverkleisterung eine bemerkenswerte Analogie besteht[3]), war es naheliegend, die erwähnten dilatometrischen und pyknometrischen Messungen auch an Stärke auszuführen.

Wir benutzten ein Dilatometer, das sich in seiner Ausführung eng an die von The Svedberg[4]) und von Neville und Jones[5]) angegebenen Dilatometer anlehnt (Fig. 1). Es besteht aus einem Glasgefäß, das durch einen Schliffaufsatz mit einem 75 cm langen Kapillarrohr verschlossen wird. Seitlich befindet sich an dem Dilatometer ein Füllrohr, das durch einen Schliffhahn abschließbar ist. Das Dilatometer wurde zu etwa $^1/_3$ mit einer genau abgewogenen Probe lufttrockener Stärke und im übrigen mit Wasser soweit gefüllt, daß nach Annahme der Meß-

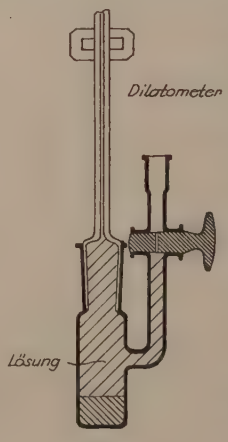


Fig. 1

[1]) E. Wöhlisch und R. du Mesnil de Rochemont, Z. Biol. **85**, 406 (1927).
[2]) A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **267**, 243 (1933).
[3]) Vgl. die beiden vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe, Kolloid-Z. **86**, 124, 130 (1939).
[4]) The Svedberg, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2675 (1924).
[5]) Neville u. Jones, 6. Coll. Symp. Toronto **1928**.

temperatur von 40° C der Meniskus im unteren Ende der Kapillare stand. Der Meniskusstand wurde durch eine Marke bezeichnet. Dann wurde das Dilatometer in einem Wasserbad auf 80° erwärmt und im Thermostaten von 40° C wieder bis zur Temperaturkonstanz abgekühlt. Der Meniskusstand (korrigiert um den im Blindversuch ermittelten Wasserverlust) befand sich nun deutlich tiefer als zu Beginn des Versuches. Es findet demnach beim Verkleistern der Stärke abweichend von dem Verhalten des Kollagens eine Volumenkontraktion statt. Auf wasserfreie Stärke bezogen beträgt sie 0,0027 ccm pro 1 g Stärke.

Die pyknometrischen Messungen ergaben das gleiche Resultat. In ein Pyknometer von 0,9997 ccm Inhalt mit seitlich angesetzter Kapillare für den Volumenausgleich beim Erwärmen wurden 0,9582 g Stärke (alle erwähnten Stärkeeinwaagen waren lufttrockene Stärke; die Zahlen beziehen sich jedoch auf lufttrockene Stärke vermindert um den Wassergehalt, also reine Stärke) eingewogen, dann mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und nach 30 Min. bei 24,8° gewogen. Dann wurde eine halbe Stunde auf 80° erwärmt und wieder auf 24,8° abgekühlt. Die seitliche Kapillare war nun nicht mehr mit Wasser gefüllt, so daß einige Tropfen ebenfalls ausgekochten Wassers hinzugegeben wurden. Nach erreichtem Temperaturausgleich bei 24,8° wurde wieder gewogen. Aus den Daten ließ sich das spezifische Gewicht der Stärke vor und nach dem Verkleistern berechnen. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Wassers bei 25° erhielten wir für die native Stärke: $s_n = 1{,}4276$, für die verkleisterte Stärke: $s_v = 1{,}4329$.

Ein Parallelversuch ergab die Werte für native Stärke: $s_n = 1{,}4273$ und für verkleisterte Stärke: $s_v = 1{,}4314$. In der Literatur sind je nach der Stärkeart Werte zwischen 1,40 und 1,70 für die unverkleisterte Stärke angegeben[6]). Aus dem gefundenen Wert für das spezifische Gewicht der Stärke und aus dem dilatometrisch bestimmten Wert für die Volumendilatation beim Verkleistern läßt sich das spezifische Gewicht der verkleisterten Stärke außerdem noch rechnerisch bestimmen:

$$s_v = \frac{s_n}{1 - \Delta_v} = \frac{1{,}4276}{1 - 0{,}0027} = 1{,}4315.$$

Dieser Wert stimmt mit dem direkt gemessenen gut überein.

[6]) Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927), 97.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Volumenänderung des Systems Wasser und Stärke bei der Verkleisterung besitzt also das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Volumenänderung des Systems Wasser—Kollagen beim Verleimen. Dieser Unterschied hängt offenbar mit dem verschiedenen Quellungsverhalten von Stärke und Kollagen im nativen Zustand zusammen. Kollagen ist bereits im nativen unverleimten Zustand vollständig durchhydratisiert und gequollen im eigentlichen Sinne des Wortes. Die Stärke dagegen erhält erst durch die Verkleisterung die Möglichkeit, den maximalen Solvatationszustand der Moleküle einzunehmen; im nativen Zustande ist die Stärke in nur beschränktem Maße quellbar. Dieser Unterschied zwischen Kollagen und Stärke wirkt sich dahin aus, daß die meisten Autoren, worauf wir schon einmal hinwiesen, die Verkleisterung der Stärke als Quellung schlechthin interpretierten, während die Verleimung des Kollagens mit keiner äußerlich erkennbaren Änderung des Quellungszustandes verbunden ist, weshalb bei Kollagen eine Gleichsetzung von Verleimung und Quellung auch niemals erfolgen konnte.

Die Volumenkontraktion des Systems Stärke + Wasser ist als Ausdruck der bei der Verkleisterung stattfindenden Hydratation der Stärkemoleküle aufzufassen; ihr entspricht die Volumenkontraktion des Systems Kollagen + Wasser, wenn man lufttrocknes Kollagen in reinem Wasser quellen läßt. Diese Volumenkontraktion beträgt 0,0547 cm³ pro 1 g lufttrocknen Kollagens [mit ca. 20 Proz. Wasser][7]). Lufttrockne Stärke von 16,33 Proz. Wassergehalt weist demgegenüber nur eine Volumenkontraktion von 0,008 cm³ pro 1 g Stärke beim Quellenlassen in Wasser auf[8]). Die Volumenkontraktion, welche der Quellung des lufttrocknen Kollagens entspricht, ist wie aus den mitgeteilten Zahlen hervorgeht, viel größer als die Volumendilatation, welche in Begleitung der Verleimung auftritt. Wenn die beiden Effekte gleichzeitig auftreten würden, so würde demnach nur der Differenzbetrag beider Effekte, also eine Volumenkontraktion resultieren können. Diese Überlegung zielt auf die Möglichkeit ab, daß der Volumeneffekt bei der Stärkeverkleisterung eine Übereinanderlagerung der Volumenkontraktion der Quellung mit einer Volumendilatation bei der Verkleisterung sein kann.

[7]) Nach unveröffentlichten Versuchen von J. Philipps aus dem Institut für Gerbereichemie, Darmstadt — Dipl.-Arbeit J. Philipps (1931).

[8]) H. Rodewald, Z. physik. Chem. **24**, 205 (1897).

Man würde jedoch diesen Analogiebetrachtungen von Kollagenverleimung und Stärkeverkleisterung zuviel zumuten, wenn man über das Aufzeigen dieser Möglichkeit hinausgehend, ihr etwa ein bestimmtes Maß von Wahrscheinlichkeit zusprechen wollte. Es darf nämlich nicht übersehen werden, daß außer den Verschiedenheiten der Quellung noch weitere und wesentlichere Unterschiede zwischen Stärke und Kollagen im physikochemischen Verhalten bestehen. So zeigt z. B. das Kollagen- bzw. Gelatinemolekül nach der Befreiung aus dem Gitterverband eine Temperaturumwandlungsfähigkeit, kenntlich an der Verschiedenheit der Drehung[9]) und der Lichtbrechung[10]) oberhalb und unterhalb des Gelatineerstarrungspunktes. Ähnliches ist bisher bei der verkleisterten Stärke nicht beobachtet worden. Weiterhin ist auf das unterschiedliche Verhalten des Gelatinegels und des Stärkegels hinsichtlich der Gel-Solumwandlung zwischen 30 und 40° C hinzuweisen; das Stärkegel ist im Gegensatz zum Gelatinegel nicht durch Erwärmen in ein Sol überführbar.

Wir müssen also offen lassen, ob bei der Verkleisterung der Stärke eine Volumendilatation ähnlich derjenigen bei der Kollagenverkleisterung erfolgt. Es erübrigt sich daher auch, auf die Interpretierung dieser Erscheinung, wie sie bei Kollagen versucht wurde[11]), näher einzugehen.

Der Wasserbedarf der Stärke bei der Verkleisterung.

Im Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen dilatometrischen und pyknometrischen Messungen beschäftigten wir uns auch mit der Frage, ob die Stärke zur Verkleisterung einen bestimmten Wassergehalt besitzen muß. Diese Frage ist durch die Feststellung, daß Stärke in Übereinstimmung mit Kollagen im lufttrocknen Zustand nicht verkleistert werden kann, sondern daß die Verkleisterung der Stärke nur nach einer genügenden Vorquellung in Wasser erfolgt, noch nicht ausreichend beantwortet. Denn bei Kollagen ist zwar die Trocknung an Luft ausreichend, um die Verleimung zu verhindern, nicht dagegen die Entwässerung in absolutem Alkohol. Zwar wird durch Alkoholentwässerung die Temperatur hinaufgesetzt, bei welcher eine Verleimung eintritt; doch läßt sich eine Verleimung auch im maximal entwässerten Zustand durch genügende Erhitzung erzwingen. Das in absolutem Alkohol gründlich entwässerte Kollagen schrumpft, wenn man Kollagen und Alkohol im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° erhitzt[12]). Es besteht auch in diesem Falle aus Analogiegründen die Möglichkeit, daß auch bei Stärke nur die Lufttrocknung, nicht dagegen die Alkoholentwässerung die Verkleisterung aufhält. Der diesbezügliche Versuch fiel jedoch negativ aus.

Eine in absolutem Alkohol mehrere Wochen getrocknete Stärke wurde in absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Ein kleiner Teil der Stärke war an der Wand des Rohres festgeklebt und verkohlt; die übrigen Körner waren nach Aussage der mikroskopischen Untersuchung unverkleistert. Wasserfreies Kupfersulfat, das als Indikator für eine eventuelle Wasserabgabe der Stärke an Alkohol zugesetzt war, zeigte nur eine äußerst schwache Bläuung, die wahrscheinlich von dem bei der Verkohlung der Stärke gebildeten Wasser herrührte. Die folgenden Versuche gingen nun darauf aus, diejenige Wassermenge zu bestimmen, bei welcher eine Verkleisterung der Stärke noch möglich ist.

Es wurden Stärkeproben in 20, 40, 50, 60, 80 und 95proz. Alkohol längere Zeit am Rückflußkühler gekocht und danach auf die Anwesenheit verkleisterter Körner mikroskopisch untersucht. In Übereinstimmung mit den Befunden von Bungenberg de Jong[13]) fanden wir, daß in 60proz. Alkohol der größte Teil der Stärke unverkleistert bleibt.

Aus der Dichteänderung des Alkohols beim Behandeln der in ihm suspendierten Stärke läßt sich nun ziemlich genau die Wassermenge bestimmen, die erforderlich ist, damit die Stärke verkleistert.

Der folgende Versuch wurde mit 50proz. Alkohol ausgeführt; verwendet wurde eine Stärke, die durch Kochen in 93,2proz. Alkohol auf einen Wassergehalt von 5,9 Proz. herunter getrocknet worden war. 12 g dieser Stärke (die Gewichtsangabe bezieht sich auf wasserfreie Stärke) mit 0,76 g Wasser wurden mit 50 g 50,3proz. Alkohol (enthaltend 24,8 g Wasser) gekocht, wobei die Stärke dem Alkohol 1,6 g Wasser entzog. Etwa 80 Proz. der Stärkekörner waren dabei verkleistert. $\frac{12 \cdot 80}{100} = 9{,}6$ g Stärke ursprünglich ent-

[9]) C. R. Smith, J. Amer. chem. Soc. **41**, 135 (1915); daselbst ältere Literatur; Wo. Pauli-Valko, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933), 293; daselbst neuere Literatur.

[10]) J. F. H. Custers, J. H. de Boer und C. J. Dippel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **52**, 195 (1933).

[11]) A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937), 216.

[12]) A. Küntzel, loc. cit., S. 218.

[13]) Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **39**, 124 (1934).

haltend $\frac{0{,}76 \cdot 80}{100} = 0{,}61$ g Wasser hatten also zum Verkleistern noch 1,6 g Wasser zusätzlich aufgenommen; der gesamte Wassergehalt des verkleisterten Anteils betrug also 2,21 g oder auf 1 g wasserfreie Stärke umgerechnet 0,23 g Wasser.

Ein ähnlicher Wert wurde bei einem Versuch unter Verwendung von 60proz. Alkohol gefunden, wobei nur etwa 30 Proz. der Körner verkleisterten.

Bei der Entwicklung dieser Werte lassen sich zwar die Verschiebungen des Wassergehaltes mittels areometrischer Messungen des verwendeten Alkohols recht genau angeben; ungenau ist hingegen die Schätzung des verkleisterten Anteils unter dem Mikroskop. Doch dürfte der Wert von 20 Proz. als derjenigen Wassermenge bezogen auf das Absolutgewicht der Stärke, der zu der Verkleisterung erforderlich ist, der Wirklichkeit recht nahe kommen. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der von A. Meyer[14]) angegebene, wonach mindestens 50 Proz. Wasser zur vollständigen Verkleisterung der Stärke anwesend sein müssen.

Der hier gefundene Wert von 20 Proz. entspricht dem durchschnittlichen Wassergehalt der luftfeuchten natürlichen Stärke. Wird dieser Feuchtigkeitsgehalt bei der Erwärmung aufrecht erhalten, so findet eine Verkleisterung statt (technische Anwendung: Herstellen von „Quellstärke" durch Erhitzen lufttrockner Stärke in heißem Öl u. dgl.[15]). Wird hingegen unter Bedingungen erwärmt, unter denen das in der nativen Stärke enthaltene Wasser verdunstet (Trocknen der Stärke im Trockenschrank), so unterbleibt die Verkleisterung.

Diskussion der Ergebnisse.

Wir haben im vorstehenden gezeigt, daß die Stärke zum Verkleistern mindestens ca. 20 Proz. Wasser enthalten muß, während beim Kollagen ein ganz geringer, analytisch nicht genau feststellbarer Wassergehalt ausreicht, um die Verleimung zu ermöglichen. Der hier aufgewiesene Unterschied zwischen Kollagenverleimung und Stärkeverkleisterung ist nun offenbar auf die gleiche Ursache zurückführbar, wie der zu Anfang dieser Mitteilung behandelte Unterschied in der Volumenänderung bei der Umwandlung: nämlich auf die Unterschiede im Quellungsverhalten von Kollagen und Stärke im nativen Zustande. Ein wesentlicher Bestandteil der Stärkeverkleisterung ist der Hydratationsvorgang nach der Temperaturumwandlung. An ihm erkennt man ja zumeist, ob eine Verkleisterung stattgefunden hat oder nicht. Für Kollagen ist aber nicht die Quellung der Indikator für das Stattfinden der Verleimung, sondern die Moleküldeformation, die sich zu der makroskopisch wahrnehmbaren Schrumpfung der Kollagenfaser summiert. Die Feststellung, daß eine alkoholgetrocknete Stärke in Alkohol > 60 Proz. nicht verkleistert, betraf in der Tat nur den mikroskopischen Befund, daß die Körner nicht gequollen waren. Wir haben infolgedessen die beschriebenen Untersuchungen dahin ergänzt, daß wir eine in Alkohol entwässerte Stärke in 90proz. Alkohol kochten und im Polarisationsmikroskop bzw. Ultramikroskop festzustellen versuchten, ob die optische Anisotropie der Stärkekörner durch diese Behandlung zum Verschwinden gebracht war, bzw. ob die Stärkekörner nach dem Erhitzen in Alkohol diejenige Trübung im Dunkelfeld aufwiesen, die wir als charakteristisch für den Beginn der Verkleisterung gefunden und als Schmelze der Kristallite gedeutet hatten. Dieser Versuch fiel negativ aus, d. h. die in der beschriebenen Weise behandelten und äußerlich unverkleisterten Stärkekörner ließen auch im Ultramikroskop und im Polarisationsmikroskop keinerlei Kennzeichen dafür erkennen, daß eine Umwandlung stattgefunden hatte. Durch diesen Versuch ist gezeigt, daß auch die Vorverkleisterung der Stärke (Schmelze) nur bei Anwesenheit von mindestens 20 Proz. Wasser möglich ist. Eine Trennung der beiden Hauptphasen der Verkleisterung, der Schmelze und der Quellung ist durch Dosierung des Wassergehaltes der zu ersetzenden Stärke offenbar weniger leicht möglich als durch Dosierung der zugeführten Wärme bei in Überschuß angebotenem Quellungswasser (vgl. 1. Mitteilung).

Zusammenfassung.

Die Verkleisterung der Stärke ist mit einer Verringerung des Volumens von Stärke und Wasser verbunden. Die Volumenkontraktion ist die Folge der energischen Hydratation der im Schmelzvorgang freigelegten Stärkemoleküle. Ob der Schmelzvorgang analog demjenigen des Kollagens von einer Volumendilatation begleitet ist, läßt sich infolge der Überlagerung durch die Volumenkontraktion bei der Hydratation der geschmolzenen Stärkekörner nicht entscheiden.

Zum Verkleistern muß die Stärke einen Wassergehalt von etwa 20 Proz. besitzen. Im Gegensatz zu Kollagen ist die durch Alkohol maximal entwässerte Stärke nicht umwandlungsfähig.

[14]) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895), 16.
[15]) DRP. 631722.

Aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt (Vorstand: Prof. Dr. A. Küntzel).

Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke.

IV. Der Einfluß einer Behandlung mit Cr^{III}-Salzen auf die Verkleisterung der Stärke.

Von A. Küntzel und K. Doehner. (Eingegangen am 23. Oktober 1938)

Behandelt man Kollagen in geeigneter Weise mit Lösungen von Salzen des dreiwertigen Chroms, so findet bekanntlich eine Gerbung statt. Die Gerbung äußert sich unter anderem darin, daß der Temperaturpunkt der Verleimung des Kollagens erheblich heraufgesetzt wird. Richtig gegerbtes Chromleder ist „kochfest", d. h. es erleidet auch nicht beim Behandeln in kochendem Wasser, sondern erst bei einer weitergehenden Erhitzung eine Verleimung. Die Ausgangspunkte für die vorliegende Versuchsreihe war die Vermutung, daß die Verkleisterung der Stärke mit der Verleimung des Kollagens eine weitgehende Übereinstimmung aufweist[1]); wenn nun die Kollagenverleimung durch eine Chromgerbung beeinflußt wird, so besteht die Möglichkeit, daß auch bei der Stärke ein entsprechender Effekt durch die Chromsalzbehandlung eintritt. Eine Gerbung der Kohlehydrate im technischen Sinne kennt man zwar nicht, — gerbfähig ist nur der faserförmig strukturierte Gerüsteiweißkörper Kollagen — wohl aber haben E. Elöd und Th. Schachowskoy nachgewiesen, daß Filme aus Polyvinylalkohol durch Chromsalze „gegerbt", d. h. „kochbeständig" gemacht werden können[2]). Eine Gerbbarkeit der Stärke durch Chrom erscheint daher von vornherein nicht ausgeschlossen.

Herstellung der Chromstärken.

Es wurde lufttrockne Stärke in der zehnfachen Wassermenge suspendiert und mit Chromalaun (1 Proz. Chrom bezogen auf die wasserfreie Stärke) versetzt und zwei Stunden geschüttelt (Chromstärke 1). In zwei Parallelversuchen (Chromstärke 2 und 3) wurde dieser Ansatz in mehreren Stufen mit Soda abgestumpft, und zwar wurde bei 2 allmählich $^1/_3$ der dem Chrom äquivalenten Sodamenge zugesetzt, während bei 3 $^2/_3$ der äquivalenten Sodamenge zugegeben wurden. In der Sprache der technischen Chromgerbung gesprochen, wurden damit die Gerbansätze „basisch" gemacht. Die Basizität betrug 33 bzw. 66 Proz. bei den Chromstärken 2 und 3; eine Basizität von 100 Proz. würde den Zusatz der dem Chrom genau äquivalenten Sodamenge bedeuten, wobei das unlösliche Chromhydroxyd gebildet würde. Die so behandelten Stärkeproben wurden gewaschen, bis das Waschwasser SO_4-frei blieb und getrocknet. Der Chromgehalt der getrockneten Stärken betrug bei 1 0,069 Proz. bei 2 0,158 Proz. bei 3 0,170 Proz. Chrom bezogen auf das Trokkengewicht. Der Chromgehalt der Chromstärken nimmt also mit steigender Basizität der Chromlösungen zu, wie das auch bei der Chromgerbung der tierischen Haut der Fall ist; bei Kollagen wären allerdings die Chromaufnahmewerte bei den angegebenen Konzentrationen wesentlich höher.

Aufnahme der Verkleisterungskurve der Chromstärken.

Von den so hergestellten Chromstärken wurde die Aufhellung einer 0,5proz. Suspension bei allmählicher Erwärmung lichtelektrisch aufgenommen, wobei die Temperatur der Suspension thermoelektrisch registriert wurde. Die beiden Bestimmungen wurden, wie in der 1. Mitteilung beschrieben, vollautomatisch mit Hilfe eines Sechsfarbenschreibers aufgenommen. Die erhaltenen Kurven sind in den Fig. 1, 2 und 3 wiedergegeben. Fig. 4 zeigt zum Vergleich die Kurve der unbehandelten Stärke. Man erkennt aus dem Kurvenverlauf, daß eine Heraufsetzung des Verleimungspunktes nicht erfolgt; im Gegenteil findet eine Herabsetzung um etwa 10°C statt. Sodann fällt auf, daß nur die Verkleisterungskurve der Chromstärke 1 (keine Sodazugabe) die charakteristische Ausbuchtung im Sinne einer

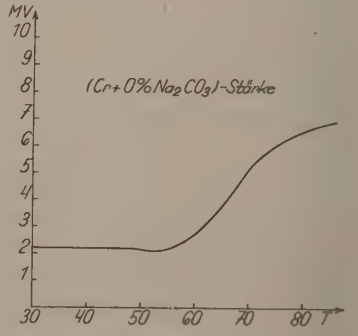


Fig. 1

[1]) 1. Mitteilung dieser Reihe, Kolloid-Z. 86, 124 (1939).

[2]) Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937), 41.

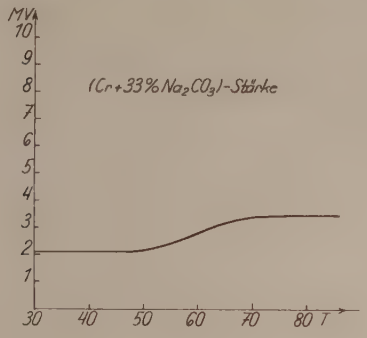


Fig. 2

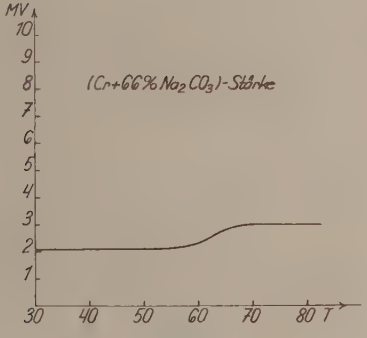


Fig. 3

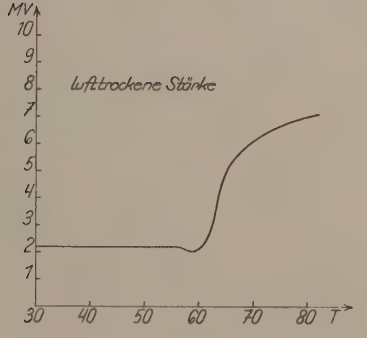


Fig. 4

stärkeren Lichtabsorption zeigt; die Chromstärken 2 und 3 lassen diese Ausbuchtung vermissen. Als weitere Abweichung von der normalen Verkleisterungskurve fällt auf, daß eine sehr viel geringere Aufhellung der Stärkesuspension auftritt, und zwar ist die Aufhellung um so geringer, je höher der Chromgehalt der Chromstärke ist.

Wir wollen uns mit der zuletzt genannten Besonderheit an erster Stelle beschäftigen. Durch die folgenden Versuche ließ sich zeigen, daß die verminderte Aufhellung der Chromstärken beim Verkleistern nicht auf einer Verringerung des Ausmaßes der Quellung der Stärke beruht, sondern auf einer Farbvertiefung der Chromstärkelösung, bedingt durch eine Komplexsalzbildung zwischen Chrom und der verkleisterten Stärke. Eine 0,5proz. Suspension von nativer Stärke wurde in üblicher Weise verkleistert und nach Eintritt einer starken Aufhellung mit soviel Chrom in Form von Chromalaun versetzt, als die Chromstärke 3 Chrom aufgenommen hatte (0,0017 g Cr/1 g Stärke). Daraufhin trat sehr schnell eine Verringerung der Lichtdurchlässigkeit des Stärkekleisters auf (Fig. 5). Diese eigen-

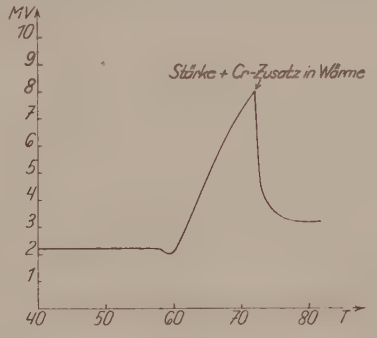


Fig. 5

tümliche Beeinflussung der Aufhellung des Kleisters kann also nur durch eine Reaktion des Chroms mit der verkleisterten Stärke hervorgerufen sein, und zwar besteht außer der Möglichkeit, daß die Komplexverbindung des Chroms mit den bei der Verkleisterung freigelegten Stärkemolekülen erfolgt, noch die weitere Möglichkeit einer Komplexverbindung des Chroms mit den stickstoffhaltigen Begleitkörpern der Stärke. Wir kommen auf diese Frage noch zurück. Aus diesen Beobachtungen geht jedenfalls hervor, daß die Chromsalze erst nach eingetretener Verkleisterung mit der Stärke intensiv reagieren. Die unverkleisterte Chromstärke hat, in Wasser suspendiert, eine nur ganz wenig verringerte Lichtabsorption gegenüber der nativen Stärke; außerdem ist der Verkleisterungspunkt um etwa 10 Celsiusgrade herabgesetzt, statt, wie bei eingetretener Gerbung zu erwarten gewesen wäre, in das höhere Temperaturgebiet verschoben zu sein. Anderseits zeigt die verkleisterte Chromstärke einen sehr deutlichen Gerbeffekt: läßt man sie auf einer Glasplatte ausgegossen zu einem dünnen Film auftrocknen, so ist dieser Film ähnlich einem auf gleiche Weise hergestellten

Chromgelatinefilm nicht mehr durch Kochen in Lösung zu bringen; im Gegensatz zu unchromierten Stärkefilmen, die schon bei 80° C mit Wasser eine klare Lösung geben.

In welcher Weise nun das Chromsalz mit der Stärke reagiert, wurde mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen zu klären versucht. Die Extinktionskurven, die man erhält, wenn man den Extinktionskoeffizienten K eines Chrom–Stärke-Systems bei verschiedenen Lichtwellenlängen λ bestimmt und die zugehörigen Werte von K und λ in ein Koordinatensystem einträgt, sind natürlich viel aufschlußreicher und für Komplexänderungen charakteristisch gefärbter Koordinationsverbindungen viel kennzeichnender als die Bestimmung der Extinktion von polychromatischem Licht. Es zeigte sich, daß die mit dem Zeiss'schen Stufenphotometer — unter Verwendung der diesem Instrument beigegebenen S-Filter — ermittelten Kurven zur Charakteristik ausreichten. Es wurde, um den Einfluß der an sich gefärbten Chromsalze auf die Farbe der Chromstärkelösungen übersehen zu können, zunächst die Extinktionskurve der beiden Systeme Stärkelösung und Chromsalzlösung gemessen, die gleichzeitig, jedoch unvermischt in den Strahlengang des Stufenphotometers gebracht worden waren; danach die Extinktionskurve der miteinander vermischten und zur Reaktion gebrachten Komponenten. Die Schichtdicken der Küvetten wurden dabei so gewählt, daß das Licht in beiden Fällen gleiche Mengen Kleister und Chromlösung zu passieren hatte. Aus der charakteristischen Verschiebung der Chromextinktionskurve, welche durch die Einwirkung des Chroms auf die verkleisterte Stärke bedingt ist, geht sehr deutlich hervor, daß eine Änderung der Komplexzusammensetzung des Chroms eingetreten ist (Fig. 6).

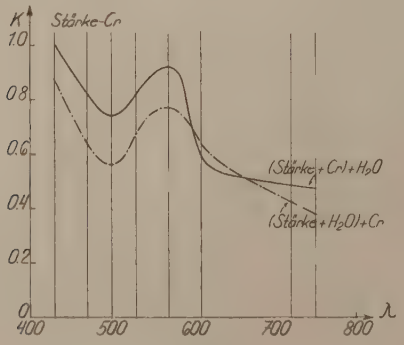


Fig. 6

Die Frage, welcher Bestandteil der verkleisterten Stärke mit dem Chrom reagiert hat, wurde auf folgende Weise beantwortet. Der Stärkekleister wurde, bevor Chromalaun zugesetzt wurde, mit Pankreasdiastase abgebaut. Schon nach der kurzen Einwirkungsdauer von 10′ war eine deutliche Änderung der Extinktionskurve der Chromstärkeverbindung zu erkennen. Nach 50′

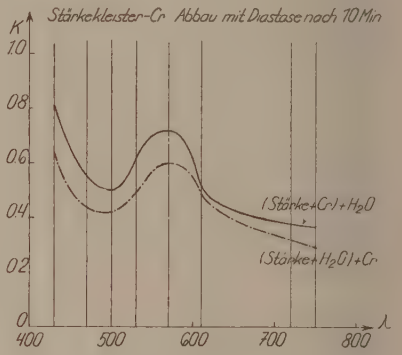


Fig. 7

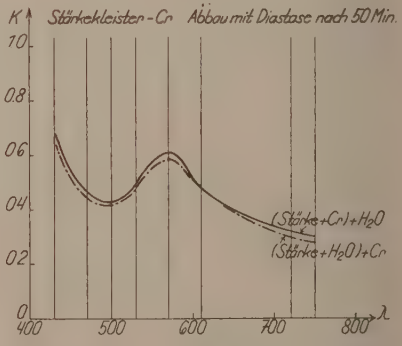


Fig. 8

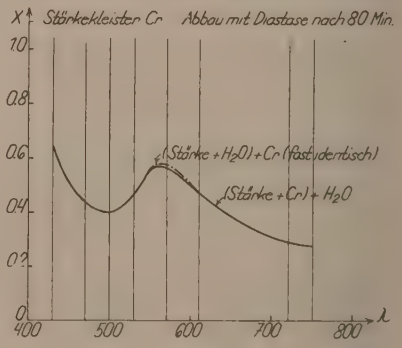


Fig. 9

Verdauungszeit ist nur noch eine geringe Komplexänderung, nach 80′ Verdauung überhaupt keine mehr festzustellen (Fig. 7, 8 und 9). Aus diesem Versuch geht eindeutig hervor, daß das Stärkemolekül selbst als Ligand für die Umbesetzung der koordinativen Sphäre des Chromatoms in Erscheinung tritt, und zwar nur das hochpolymere Stärkemolekül. Im Maße wie ein enzymatischer Abbau auftritt, verschwindet die Tendenz, in den Chromkomplex einzutreten, ähnlich wie auch die charakteristische Färbung des Stärkemoleküls durch Jod mit fortschreitendem Abbau verschwindet. Ein Einfluß der an die Stärke gebundenen Phosphorsäure auf die Komplexzusammensetzung des Chroms besteht nicht: eine zu Chromalaun zugesetzte Maltose-Phosphorsäurelösung (entsprechend dem Zucker und Phosphorsäuregehalt der sonst verwendeten Stärkelösung) zeigte keinen Einfluß auf die Extinktionskurve.

Es bleibt nun noch zu erklären übrig:

1. warum die Temperatur des Verkleisterungsbeginns (T_1) herabgesetzt worden ist, statt unverändert zu bleiben und

2. warum die Ausbuchtung der Verkleisterungskurve bei den höher basisch gegerbten Chromstärken ausblieb.

Die Herabsetzung von T_1 ist vermutlich eine Folge der Azidität der Chromlösung auf die Stärke, denn mit reiner Salzsäure, mit Phosphorsäure, ferner mit Metaphosphorsäure behandelte Stärken zeigten ebenfalls eine Herabsetzung von T_1. Die Konzentrationen von 1 und 2 waren etwas unterhalb derjenigen Säurekonzentration, bei der bei normaler Temperatur eine teilweise Verkleisterung erfolgt. Durch die Ortho- bzw. Metaphosphorsäurebehandlung war der ursprüngliche Phosphorgehalt der Stärke von 0,170 Proz. P_2O_5 auf 0,183 bzw. 0,188 Proz. P_2O_5 heraufgesetzt worden. Durch die HF-Behandlung war der SiO_2-Gehalt der Stärke vollständig beseitigt worden.

Tabelle I.
Temperaturpunkte der Verkleisterung von mit Säure vorbehandelten Stärken.

Säure	Konz. bei der Behandlung der Stärke (2h schütteln)	T_1	T_2
1. HCl	0,17 n	49,7	60,6
2. H_3PO_4. . .	1,52 n	52,7	61,6
3. HPO_3 . . .	1,52 n	53,3	60,0
4. HF	—	54,0	60,4
5. Cr alaun . .	—	48,5	55,7
6. Cr alaun, 33 Proz. bas.	—	48,0	—
7. Cr alaun, 66 Proz. bas.	—	48,0	—

Das Verschwinden der Ausbuchtung der Kurven kann eine Folge der Sodazugabe sein, bei welcher — infolge lokaler Überkonzentration an der Zugabestelle — leicht Verkleisterungen der Stärkekörner auftreten konnten. Die Stärke ist gegen Alkali sehr empfindlich. Eine Überschreitung einer [NaOH] von 0,031 n führt bereits zu einer partiellen Verkleisterung bei normaler Temperatur, was in einem besonderen Versuch festgestellt wurde.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Stärke reagiert mit Chrom in ähnlicher Weise wie Kollagen. Die basischen Chromsalze, welche leicht zu mehrkernigen Verbindungen aggregieren[3]), bilden in beiden Fällen mit den Molekülen der hochpolymeren Naturstoffe Komplexverbindungen, derart, daß eine Vernetzung der Moleküle untereinander zustande kommt[4]). Die Folge dieser Vernetzung ist eine „Gerbung". Kollagen und Stärke unterscheiden sich jedoch darin, daß die Stärke nur im verkleisterten Zustand gerbfähig ist, während Kollagen bereits im unverleimten Zustande mit Chrom reagiert. Der hier auftretende Unterschied zwischen Stärke und Kollagen hängt eng mit der Verschiedenartigkeit des Quellungsverhaltens zusammen, von der in der vorigen Mitteilung die Rede war. Während die stark hydratisierbaren Moleküle des Kollagens schon im nativen Zustande vollständig mit Wasser durchreagieren, erreichen die Stärkemoleküle ihr Hydratationsmaximum erst nach der Verkleisterung. Infolge der stärkeren Quellung des Kollagens können die Chromsalze in die mit Hydratwasser angefüllten Gitterräume des Kollagens eindringen und gittermäßig [wenn auch nicht vollständig[5])] durchreagieren. Bei den Stärkekörnern ist dagegen ein Eindringen der Chromaggregate in das Gitter nicht möglich, was aber nicht ausschließt, daß auch von der nativen Stärke aufgenommen wird (vermutlich in den Intermizellarräumen, d. h. an Stellen von gestörter Gitterordnung, die von der Kernoberfläche aus zugänglich sind). Der — abgesehen von der Verschiedenheit der Moleküle — wesentliche Unterschied im Gitteraufbau von Kollagen und Stärke ist, daß die Kettenmoleküle des Kollagens

[3]) A. Küntzel, C. Riess und G. Königfeld, Collegium **1935**, 270.
[4]) A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 138.
[5]) A. Küntzel, Collegium **1936**, 625.

durch zwei verschiedene Gitterbindungen zusammenhängen[6]), während die [vermutlich verzweigten[7])] Maltoseketten der Stärke nur eine einzige Bindungsform zum Gitterverband aufweisen. Die Kollagenmoleküle sind teils engabständig verknüpft (4,5 Å), teils weitabständig (11,5 Å im lufttrocknen, 15—16 Å im durchhydratisierten Zustand[8])]. Nur die engabständige Gerbverbindung wird durch die Schmelze bei der Verleimung aufgehoben; sie allein entspricht der (einheitlichen) Gitterverknüpfung der nativen Stärke. Der weite Abstand ist durch Wasserquellung in reversibler Weise erweiterungsfähig; die Gerbfähigkeit beruht bei Kollagen auf der Anwesenheit von endständigen polaren Karboxyl- und Aminogruppen, die als Enden von Seitenketten der Polypeptidketten (herstammend von Dikarbonsäuren und Diaminosäuren, welche in die Kettenmoleküle eingebaut sind) in die weitabständigen Gitterketten hereinragen und mit den gerbenden Chromsalzen unter Bildung typischer Komplexverbindungen reagieren können[9]). Es besteht die Möglichkeit, daß die Reaktionsfähigkeit der Kollagenmoleküle mit Chrom nach Aufhebung der schmelzbaren Gitterbindung erheblich vergrößert worden ist, analog der Reaktionsfähigkeit mit Chrom, welche die Stärkemoleküle nach Aufhebung ihres Gitterverbandes erreicht haben. Dieser Gesichtspunkt ist nicht ohne Interesse für die Theorie der Chromgerbung, hingegen vom gerbtechnischen Standpunkt aus uninteressant ebenso wie die Gerbbarkeit des Stärkekleisters mit Chromsalzen für die Technik der Stärkeverarbeitung keine Bedeutung haben dürfte.

[6]) A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens. Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937), 224ff.
[7]) H. Staudinger und A. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 819 (1931).
[8]) A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **267**, 242, 262ff. (1933).
[9]) A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 138.

Zusammenfassung.

Mit Soda basisch gemachte Chromisalzlösungen üben auf unverkleisterte Stärke keine Gerbwirkung aus, wohl aber auf verkleisterte Stärke, wobei die Chromsalze mit den durch die Verkleisterung freigelegten Stärkemolekülen eine Komplexverbindung eingehen. Die Gerbung äußert sich in der Kochfestigkeit des Films, der beim Auftrocknen des mit Chromsalz versetzten Stärkekleisters entsteht.

Der Verkleisterungspunkt T_1 der chromgegerbten Stärke ist um etwa 10° gegenüber T_1 der nativen Stärke herabgesetzt. Das ist die Folge eines schwachen hydrolytischen Abbaus der Stärke durch die freie (hydrolytisch gebildete) Säure der Chromsalzlösung.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Puls, H. O., **Die Oberflächenspannung einer bewegten Hg-Schicht.** (Philos. Mag. J. Sci. (VII) **22**, 970, 1936.)

Verf. bedient sich zur Messung der Oberflächenspannung bewegten Hg's einer von Bond angegebenen etwas abgeänderten Methode: zwei Hg-Strahlen prallen gegeneinander und bilden eine flache Scheibe, aus deren Durchmesser und den übrigen Daten (Strahldurchmesser, -geschwindigkeit usw.) sich die Oberflächenspannung berechnen läßt. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung der Apparatur und insbesondere des Verfahrens zur Präzisionsbestimmung des Strahldurchmessers. Das Meßergebnis ($475{,}5 \pm 2$ dyn/cm bei 20°) steht in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten. (Leider zieht Verf. nicht den Vergleich zum statischen Wert [Kapillarsteighöhenmethode], dessen Diskussion von besonderem Interesse wäre Ref..) H. Schfr.

Bond, M. A., und H. O. Puls, **Die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung.** (Philos. Mag. J. Sci. (VII) **24**, 864, 1937.)

Verff. werten eigene und Versuche anderer Autoren aus in bezug auf die Frage nach der Einstellzeit des Gleichgewichtes der Oberflächenspannung. In einer Flüssigkeitsoberfläche sind im Gegensatz zum homogenen Innern die Moleküle ausgerichtet. Diese Ausrichtung bedarf zu ihrer Ausbildung einer endlichen Zeit, weshalb die Oberflächenspannungen bewegter Flüssigkeiten andere Werte haben als die statisch gemessenen. Verff. schließen aus den angezogenen Experimenten, daß die Oberflächenspannung in reinen Flüssigkeiten in weniger (wahrscheinlich sogar mehrere Zehnerpotenzen weniger [? Ref.]) als 0,005 sec ihren statischen Wert erreicht. Verwickelter liegen die Verhältnisse bei Lösungen. Hier zeigen Theorie und Experiment, daß im ersten Moment einer neu gebildeten Oberfläche die Oberflächenspannung den Wert des reinen Lösungsmittels aufweist, um dann in Zeiten der Größenordnung 10^{-3} sec den statischen Wert anzunehmen. Ausnahmefälle, in denen diese letztere Zeit bis auf eine Minute anwachsen kann, sind stets auf sekundäre Assoziationsvorgänge zurückzuführen. H. Schfr.

Cohn, G., und J. A. Hedvall, **Zur Frage der Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen.** (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 113, 1938.)

Bisher lagen kleinere Erfolge nur mit Röntgenbestrahlung vor, und diese sind wohl auf stoffliche Veränderungen der Katalysatoren zurückzuführen.

Die Prüfung, ob sichtbares oder ultraviolettes Licht die Wirksamkeit von luminiszenzfähigen Katalysatoren steigern könne, gab so geringfügige Ausbeuten, daß eine Bedeutung für die Praxis nicht in Betracht kommt. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Bradley, R. St., **Untersuchungen über die Reichweite der Oberflächenkräfte.** (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt A der Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **96**, 499, 1937.)

Auf Glimmer kristallisiert NH_4J nicht in kubischer Form, sondern als Tetraeder. Diese Form bildet sich auch dann aus, wenn der Glimmer mit Schichten von Azetylzellulose oder Kautschuk überzogen war, die dünner als 10^{-5} cm sind.

Da Bradley dieses auf Mikroporen in der Zwischenschicht zurückführt, behandelt er eigentlich nicht das im Titel angekündigte. R. E. Lg.

Pochil, C. F., T. J. Silbermann und D. L. Talmud, **Linearerscheinungen.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 519, 1938.)

Verff. untersuchen die Adsorption des Dimethylesters der Tetradekan-dikarbonsäure auf einer monomolekularen Schicht von kolloiden Ba-Miristat durch Messung des Oberflächendruckes. Auf 1 cm^2 des Kolloids werden im Zustand der Sättigung $8{,}5 \cdot 10^{11}$ Moleküle des Esters adsorbiert. H.

Gaudin, A. M., und Mc Glasham, **Schwefelsilber-Mineralien. Beitrag zu ihrer Erkennung durch selektive iridiszierende Filme.** (Econ. Geol. **33**, 143, 1938.)

Jodlösung erzeugt einen Film aus AgJ. Erst nach Abschluß der Arbeit wurde gemerkt, daß dieses Verfahren schon von U. R. Evans (Kolloid-Z. **69**, 129, 1934) angegeben war, in abgeänderter Form auch schon von G. Tammann 1922 und 1924. Aber schon die 36 Mikroaufnahmen machen die neue Arbeit wertvoll. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Balarew, D., **Die Dampfspannung und die Korngröße.** (Mh. Chem. **70**, 318, 1937.)

Verf. entwickelt eingangs kurz seine Theorie des Verwachsungskonglomeratenbaues der Realkristallsysteme, wonach jedes Kristallindividuum disperse Struktur aufweist und aus freien ideal gebauten Kristallelementen besteht. Für jede Temperatur müßte dann eine bestimmte streng definierte Größe für diese Elemente existieren. Die Dampfspannung eines solchen Elementes „richtiger" Größe müßte dann einen kleinsten Wert haben im Vergleich zu der größerer oder kleinerer Elemente. Verf. berichtet kurz über Versuche zur Prüfung dieser letzteren Konsequenz: Verschieden lang im Mörser zerriebene Kristallpulver (NaCl und KBr), die damit also verschiedene Größe der Kriställchen aufweisen, werden im Glühofen mit Luftzirkulation bei 500—600° stundenlang der Verdunstung ausgesetzt. Es ergibt sich in der Tat eine gewisse Abhängigkeit der Verdunstungsgeschwindigkeit von der Korngröße. (Es erscheint durch die Versuche der Effekt jedoch nur angedeutet; detaillierte Schlüsse über quantitative Einzelheiten sind daraus noch nicht möglich. Ref.) H. Schfr.

Lipatow, S. M., N. W. Stapanowa und R. I. Feldmann, **Zur Lehre von den hydrophilen Kolloiden. X. Zur Theorie der Gelbildung und der Alterung der lyophilen Kolloide.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 703, 1937.)

Verff. bestimmen mit Hilfe eines Thermoelementes den Gang der Abkühlung von auf 70° erwärmten Gelatinesolen und seinen Fraktionen. Aus den Kurven ist zu schließen, daß bei der Gelatinierung Wärme frei wird. Die löslichen Fraktionen der Gelatine vermindern die Gelatinierungswärme der unlöslichen Fraktionen. Verff. erklären diese Erscheinung durch Adsorption der unlöslichen Fraktion an der Oberfläche der Mizellen der löslichen Fraktion. Bei der Gelatinierung von gealterten Solen wird weniger Wärme frei, als bei der Gelatinierung frisch hergestellter Sole. H.

Lipatow, S. M., und L. Lebedawa, **Zur Lehre von den lyophilen Kolloiden. XI. Der Einfluß der thermischen Bearbeitung auf die Fraktionen der Gelatine.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 711, 1937.)

Erhitzt man Gelatine auf 135°, so wird die Löslichkeit verkleinert, die Quellfähigkeit $(\alpha)_D$ und die Viskosität der Lösung vergrößert. Nach der Stärke der Änderung dieser Eigenschaften kann man die Fraktionen in folgende Reihe einteilen

Fraktion 3° > Fraktion 22° > Gelatine > unlösliche Fraktion.

Durch die Erhitzung wird besonders die Strukturviskosität erhöht. Der Temperaturkoeffizient steigt mit der Länge der Erhitzung. Aus den Versuchen ist zu schließen, daß beim Erhitzen der Gelatine Kristallisation eintritt. H.

Lipatow, S. M., und P. M. Lapin, **Zur Lehre von den hydrophilen Kolloiden. XII. Zur Theorie der Solvatation lyophiler Kolloide.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 729, 1937.)

Verff. kommen durch Untersuchung verschiedener Fraktionen von Azetylzellulose-, Agar-Agar- und Gelatinesolen zu dem Schluß, daß die Solvatation in Kolloiden durch zwei voneinander unabhängige Prozesse bedingt ist. 1. Durch die chemische Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den Mizellen und 2. durch die durch den osmotischen Druck der Mizellen bedingte Flüssigkeitsaufnahme. Der hohe Temperaturkoeffizient der Viskosität und des osmotischen Druckes wird durch die Zerstörung der Mizellen bei Temperaturerhöhung bedingt. H.

Lipatow, S. M., und P. M. Lapin, **Zur Lehre von den lyophilen Kolloiden. XIII. Zur Theorie der Quellung und Auflösung der lyophilen Kolloide.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 729, 1937.)

Es wird der Vorgang der Quellung von Gelatine untersucht. Der Quellungsvorgang kann durch die Gleichung $\gamma K = \frac{1}{t} \ln \frac{Q_\infty}{Q_\infty - Q\gamma}$ beschrieben werden. γ, K Konstanten, Q Gewicht des aufgenommenen Wassers. Löst man in der Quellflüssigkeit eine lös-

liche Gelatinefraktion auf, so wird die Quellung weniger energisch. Wird die Gelatine erhitzt, so nimmt die Quellfähigkeit zu und die Löslichkeit ab. H.

Joshi, Shr. S., K. P. Panikkar und S. J. Rao, **Untersuchungen über die Koagulation von Kolloiden. XI, XII, XIII, XVIII.** (J. Indian chem. Soc. **13**, 141, 309 und 311, 1936; **14**, 388, 1937.)

Diese Teile der Folge behandeln einen „Zonal-Effekt": Bei der langsamen Koagulation von Solen von MnO_2 usw. durch Elektrolytlösungen steigender Konzentration treten stufenförmige Unregelmäßigkeiten in der Kurve der zunehmenden Trübung auf. R. E. Lg.

Bulanki, J. N., **Viskositäts- und Oberflächenspannung beim Altern der Gelatine.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 691, 1937.)

Die Abnahme der Viskosität alternder Gelatinesole wird durch die Abnahme der chemischen und osmotischen Hydratation bedingt. Ebenso wie die Viskosität sinkt auch die Oberflächenspannung beim Altern. H.

Sasaki, T., **Über die Natur des Schaums. I.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 517, 1938.)

Messung der Höhe des Schaums, der erzeugt wird, wenn ein konstanter Luftstrom durch wässerige Lösungen von Alkoholen und Fettsäuren durchtritt.

Die Beziehung zwischen der Schnelligkeit des Luftdurchtritts v und der Höhe des Schaums H ist $S \cdot v = H - a$. Dabei ist S die Beständigkeit des Schaums und a eine Konstante. Unter den benutzten Bedingungen ist a gegenüber H zu vernachlässigen. R. E. Lg.

Tamamushi, B., und Y. Sekiguchi, **Das thixotrope und plastische Verhalten von Suspensionen von Bariumsulfat mit Ton.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 556, 1938.)

Nichtthixotrope $BaSO_4$-Suspensionen können durch gewisse Mengen Na-Ton thixotrop gemacht werden. Dadurch steigt auch die Plastizität.

Die Beziehung zwischen Thixotropie, lockerer Packung (hohem Sedimentationsvolumen) und isothermaler Plastizität, welche jetzt allgemein angenommen wird, kommt auch hier zum Ausdruck. R. E. Lg.

Morita, N., und T. Titani, **Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 543, 1938.)

Das schwere Sauerstoffatom diffundiert ebenso schnell wie das schwere Wasserstoffatom. Es wird geschlossen, „daß die evtl. vorhandene Extradiffusion der Wasserstoffatome durch deren Austausch zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen im Vergleich mit der gewöhnlichen Massendiffusion des Wassers vernachlässigt werden kann." R. E. Lg.

Passinsky, A., **Zur Theorie des isoelektrischen Punktes der Proteine.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 451, 1938.)

Verf. leitet allgemeine Formeln für die Berechnung des isoelektrischen Punktes von Polypeptiden und Proteinen aus ihren Dissoziationskonstanten ab. Für Albumin, Gelatine und zwei Polypeptide wird das p_H im isoelektrischen Punkt berechnet und mit den experimentellen Resultaten in befriedigender Übereinstimmung gefunden. H.

Kargin, W. A., und W. W. Kisselewa, **Über die Struktur der Eisenhydroxydsole.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 461, 1938.)

Verff. suchen die Frage der Natur des stabilisierenden Elektrolyten (st. E.) ($FeCl_3$ oder HCl) von Fe_2O_3-Solen durch Messung des Adsorptionsspektrums des Sols vor und nach Zugabe von KCNS, K_4FeCy_6-Lösungen zu unterscheiden. Falls der stabilisierende Elektrolyt $FeCl_3$ ist, so müßte sich das Adsorptionsspektrum durch die Bildung von $Fe(CNS)_3$ n·K_4FeCy_6 verschieben. Eine Verschiebung konnte bei den untersuchten Solen nicht festgestellt werden. Verff. schließen daraus, daß als st. E. HCl anzusehen ist. H.

Glasow, N. J., **Über den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 484, 1938.)

Die größte Verlangsamung der Verdampfungsgeschwindigkeit V.G., auf $^1/_4$—$^1/_5$, wird durch monomolekulare Schichten des Zetylalkohols hervorgerufen. Die Adsorptionsschichten von Palmitin- oder Cerotinsäure erzeugen bei 17° einen sehr kleinen Effekt. Dieser verschiedene Einfluß hängt mit den mechanischen Eigenschaften der Adsorptionsschicht zusammen. Stoffe, welche die V.G. stark herabsetzen, bilden viskose, aber gut bewegliche Schichten (Zetylalkohol), während Stoffe, die einen geringen Einfluß auf die V.G. haben, feste schwer bewegliche Schichten bilden. Wasserlösliche oberflächenaktive Substanzen setzen die V.G. infolge der Bildung von Adsorptionsschichten gleichfalls herab. H.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Teretschenko, A. W., und B. E. Pindrik, **Untersuchung des Einflusses der Aufnahmefähigkeit von Tonen und der Zusammensetzung des sorbierten Komplexes auf die keramischen Eigenschaften.** (Ukrain. chem. J. [Ukrainski chemitschni Shurnal] **11**, 387, 1936.)

Die Aufnahmefähigkeit eines Tons für Elektrolyte ist ein Maß für seine plastischen Eigenschaften. Für gute plastische Tone beträgt die Aufnahmefähigkeit 18,8—20,4 Milliäquivalent/100 g trockenen Ton. Wenn die Aufnahmefähigkeit zweier Tone gleich ist, so zeigt jener Ton bessere plastische Eigenschaften, dessen sorbierter Kationenkomplex ärmer an Ca und Mg und reicher an Na und K ist. Ersetzt man im sorbierten Komplex das Ca durch H, so erhält man einen Ton mit erhöhtem Wassergehalt und erhöhter Härte. Vollständiger Ersatz von Ca durch Na führt zu erhöhter Plastizität und erhöhter Dehnung der getrockneten Proben. Durch Huminsäuren und deren Na-Salze wird die Plastizität und der Wassergehalt erhöht. H.

Schmidt, G., **Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Emails.** (Sprechsaal Keram., Glas, Email **71**, 53, 1937.)

Es wird die Temperatur bestimmt, bei der ein Stempel von 75 g und 1 qcm Querschnitt in die um 5 bis 12° C/min zu erwärmende Emailmasse um 1 mm eingedrungen ist. R. E. Lg.

Ssurowaja, A. W., und A. P. Sakotschikow, **Die Anwendung der Viskositätsmethode zur Unter-**

suchung der Festigkeit der Faserstoffe. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 785, 1937.)

Verff. beweisen, daß zwischen der Dauerhaftigkeit von Faserstoffen und ihrer Viskosität ein Zusammenhang besteht. So war z. B. die 1proz. Lösung einer Zellulosefaser von bestimmter Qualität zu Beginn 152 Einheiten, die Festigkeit 186 g. Nach 30maligem Waschen der Faser fiel die Viskosität auf 18,4 Einheiten und die Festigkeit auf 144 g. Eine Faser, deren Anfangsviskosität 40 und Anfangsfestigkeit 186 betrug, hatte bereits nach 10maligem Waschen eine Viskosität von 17,4 und eine Festigkeit von 139 g. H.

Vlès, F., **Technische Bemerkungen zur Spektralanalyse.** (Arch. Physique biol. **14**, 18, 1937.)

Ausführliche Behandlung der theoretischen Grundlagen und praktischen Auswertung der Spektrophotometrie von reinen Körpern und Gemischen im Ultraviolett, im sichtbaren Licht und besonders im Infrarot. Aufstellung von Tafeln zur Infrarotspektralanalyse. P. M.

Dubouloz, P., und A. Chevallier, **Beschreibung eines Ultraviolettspektrophotometers hoher Präzision.** (Arch. Physique biol. **14**, 240, 1937.)

Beschreibung einiger Modifikationen des ursprünglichen Gerätes der Verff. (J. de Physiologie **33**, 1935). Der Gebrauch eines Zweistufenverstärkers und einer Nullmethode gestatten, bei der Bestimmung der Ultraviolettabsorptionsspektren eine Genauigkeit von der Größenordnung eines Tausendstels zu erreichen. P. M.

Juchantzew, W. I., **Photoelektrisches Gerät zur Bestimmung der Farbintensität von festen und schüttbaren Körpern.** (Betriebslabor [russ.: Sawodskaja Laboratoria] **7**, 492, 1938.)

Zur Bestimmung der Farbintensität von festen und schüttbaren Körpern bedient sich Verf. der Messung des von der zu untersuchenden Probe reflektierten Lichtes. Die Messung der Lichtintensität wird mit einer Selenphotozelle vorgenommen. H.

Courtener, A., und A. A. Chudnowski, **Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Konstanten disperser Körper.** (J. techn. Phys. russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki **8**, 1071, 1938.)

Zur Bestimmung von Temperatur und Wärmeleitfähigkeit schlagen Verff. folgenden Weg vor: Eine heizbare Platte wird in das zu untersuchende Material eingeführt. Aus der sich einstellenden Temperaturverteilung können die thermischen Konstanten berechnet werden. H.

Kasansky, M. F., **Bestimmung der mittleren Teilchengröße in kolloiden Metall-Lösungen durch Messung der Lichtabsorption in zwei Farben des monochromatischen Lichtes.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 546, 1938.)

Zur Bestimmung der Teilchengröße von Ag-Solen ermittelt Verf. mit Hilfe einer Photozelle den Dispersitätskoeffizienten $DQ = k\lambda_1/k\lambda_2 = (\lg J_0 - \lg J_1)/(\lg J_0' - \lg J_1')$ $k\lambda_1/k\lambda_2$. Absorptionskoeffizient für die Wellenlängen λ_1, λ_2, J_0, J_0' Lichtstärke vor der Absorption durch die kolloide Lösung, J_1, J_1' Lichtstärke nach der Absorption. Die Abhängigkeit des DQ vom Teilchenradius wird mit Hilfe der Mie'schen Theorie berechnet. H.

Guinier, A., **Anwendung der Streuung der Röntgenstrahlen in sehr kleinem Winkel auf die Untersuchung feiner Teilchen und kolloider Suspensionen.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1374, 1938.)

In festen Körpern und reinen Flüssigkeiten ist die Streuung konvergent aus sehr kleiner Öffnung einfallender monochromatischer Röntgenstrahlen in unmittelbarer Nähe der Richtung des einfallenden Strahles gering. In Suspensionen feiner Teilchen hingegen ist die Streuung gerade unmittelbar um die Einfallsrichtung maximal und wird schon für einen Winkel von 4 bis 5° annähernd Null. Im Diagramm entsteht infolgedessen ein scharf begrenzter Zentralfleck, der bei einer Wellenlänge von 1,5 Å besonders gut von Teilchen zwischen 10 und 100 Å Durchmesser hervorgerufen wird und dessen Intensität Form und Größe der Teilchen zu berechnen gestattet. P. M.

Dervichian, D. G., und Ch. Clark, **Über die Anwendung der Ringmethode zur Messung von Oberflächenspannungen.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 277, 1938.)

Die von früheren Autoren angegebenen Formeln zur Berechnung der Oberflächenspannung aus dem zum Ringabriß nötigen Gewicht ergeben Werte, die bis zu 30 Proz. von den wahren Oberflächenspannungen abweichen, da sie die Dichte der untersuchten Flüssigkeit nicht berücksichtigen. Durch Einführung dieser Größe und zweier Konstanten gelangen Verff. zu einer Gleichung, deren Resultate den tatsächlichen Werten entsprechen. Verff. bestätigen ferner die Angabe von Freud und Freud (J. amer. chem. Soc. **52**, 1772, 1930), daß die Form des im Innern des Ringes sich bildenden Meniskus von der des außerhalb auftretenden unabhängig ist, und weisen auf beim Messen der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten mit relativ zerbrechlicher Grenzschicht (Stearinsäure, Saponinlösungen, konzentrierte Eiweißlösungen usw.) notwendige Vorsichtsmaßregeln hin. P. M.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Roll, F., **Gefügezonungen in gegossenen Werkstoffen.** (Gießerei **1938**, 25.)

Abbildung einer größeren Anzahl von Strukturen in gegossenen Metallen und Legierungen, die auf rhythmische Kristallisation zurückgeführt werden. Auch die streifigen Eutektika gehören dazu. In anderen Fällen handelt es sich um rhythmische Fällungen bei Diffusionsvorgängen. R. E. Lg.

Fricke, R., W. Dürr und E. Gwinner, **Eine thermodynamische und röntgenographische Erfassung des Hedvall-Effektes.** (Naturwiss. **26**, 500, 1938.)

Erhitzen von pulverförmigem ZnO und Fe_2O_3 führt, wie die Bestimmung der Lösungswärmen und Röntgenaufnahmen zeigen, zuerst zu Eisenspinell-Kristallen mit starken Gitterstörungen. Diese heilen erst bei höherer Temperatur aus. Dieses ist eine wesentliche Seite des Hedvall-Effektes. R. E. Lg.

Kowda, W. A., **Über die Melioration der Solonetzböden mittels thermischer Dehydratation ihrer Kolloide.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 43, 1938.)

Durch Erhitzen von Solonetzböden auf Temperaturen bis 550° werden seine Eigenschaften grundlegend verändert. Der Boden nimmt eine neutrale Reaktion an (p_H 6,7—7,0), und es bildet sich eine

beständige Körperstruktur aus, wodurch die Filtrationsfähigkeit des Bodens bedeutend erhöht wird. Das adsorbierte Na, Ca und Mg wird fester gebunden. Die Änderung der Eigenschaften wird durch die Dehydratation der im Boden vorhandenen Tone und Gele hervorgerufen. Die Erhitzung des Bodens kann zur Verbesserung seiner Eigenschaften benutzt werden. H.

VI. Biochemie und Medizin.

Ssadikow, W. W., und E. L. Remenikowa, **Biolyse oder Spaltung der Gelatine durch Reinkulturen lebender Bakterien.** (Biochemie [russ.: Biochimija] **2**, 549, 1937.)

Verff. züchteten auf 5proz. Gelatinelösung eine Reinkultur von Bac. proteus vulgaris (I). Nach 12—43 Tagen wurde durch Berkefeld-Kerzen filtriert. Trug man das Filtrat in verschiedene Nährböden ein, so ergab sich nach einigen Tagen das Wachstum einer reinen Kultur von I. Daraus ist zu schließen, daß beim Züchten von I in Gelatinelösungen filtrierbare Formen entstehen, welche fähig sind, Filterkerzen zu passieren und sich wieder zu normalen Formen entwickeln. Beim Züchten auf Nährböden mit Pepton oder Bouillon wurde die Bildung filtrierbarer Formen nicht beobachtet. H.

Newton Harvey, E., **Methoden zur Messung der Oberflächenkräfte lebender Zellen.** (Trans. Faraday Soc. **33**, 943, 1937.)

Die Oberflächenkräfte einzelner isolierter Zellen (Eier, Blutkörperchen u. ä.) können nach folgenden Verfahren ermittelt werden:

1. Die Zentrifugalmethode. Eine kugelförmige Zelle wird beim Zentrifugieren, wenn ein Dichteunterschied zwischen dem Innern und der Umgebung vorliegt, zu einem zylinderförmigen Gebilde ausgezogen, das schließlich zerreißt. Bei bekannten Dichte- und Größenverhältnissen läßt sich die Zerreißkraft und damit die Oberflächenspannung berechnen.

2. Die Kompressionsmethode. Gelänge es, mit einem Mikromanometer den Druck im Zellinnern zu messen, so könnte daraus die Oberflächenspannung ermittelt werden. Ähnlich ist folgendes Verfahren: Ein Mikrogewicht (bei Cole ein Goldstäbchen 6 μ mal 180 μ) drückt auf die Zelle und plattet sie ab. Die Konturenausmessung auf dem Mikrophotogramm gestattet Ermittlung der Oberflächenspannung.

3. Die kinetische Methode. Bei einigen Zellen in geeignetem Wachstumsstadium tritt bei Punktion ein Ausströmen des Zellinnern ein. Mikrofilmaufnahmen gestatten die Geschwindigkeit der Volumabnahme und damit bei bekannter Viskosität des Zellinnern die Membranspannung bzw. Oberflächenspannung zu messen.

4. Die Methode des ruhenden Tropfens. Eine frei aufliegende kugelförmige Zelle deformiert sich unter dem Einfluß der Schwerkraft zu einem Ellipsoid. Ausmessung der Form ermöglicht Ermittlung der Oberflächenspannung.

Die Arbeit enthält für jede Methode Meßbeispiele an verschiedenen Objekten und die entsprechenden Literaturangaben. H. Schfr.

Sutherland, Ch. L., A. Meiklejohn und F. N. R. Price, **Eine Untersuchung über Gesundheitsschädigung bei einer Gruppe von Arbeitern, welche Aluminiumstaub ausgesetzt waren.** (J. ind. Hyg., Toxicol. **19**, 312, 1937.)

Der in der englischen Porzellanindustrie verwendete feine Feuersteinstaub erzeugt erschreckend häufig Silikose. Es ist bekannt, daß gleichzeitiges Einatmen von Aluminiumstaub diesem entgegenwirkt. So war festzustellen, ob Aluminium nicht andere Schädigungen der Lunge oder anderer Organe bringt. Solche wurden nicht gefunden. R. E. Lg.

Glaser, R. W., und R. W. G. Wyckoff, **Homogene schwere Substanzen aus gesunden Geweben.** (Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **37**, 503, 1937.)

Die Ultrazentrifuge zeigt hier das Vorkommen von Eiweißkörpern an, deren Molekulargewicht in der Gegend von 3—6 Millionen ist. R. E. Lg.

Fauré-Fremiet, E., C. Bauduy, **Die Löslichkeit einiger Kollagene.** (Bull. Soc. chim. biol. **19**, 1134, 1937.)

Den starken Lösungen von $CaCl_2$, KJ., KCN, welche v. Weimarn zur Dispergierung des Kollagens vorgeschlagen hatte, wird vorgeworfen, daß sie das Protein schon zu sehr hydratisieren. Auch von Säure, Phenol, Resorzin usw. werden irreversible Änderungen angenommen. Mit Formamid soll man jedoch eine einwandfreie Lösung bei Zimmertemperatur erhalten. Zusatz von Alkohol oder Azeton oder Dialyse gegen Wasser führt zur Ausscheidung bzw. zur Gallertbildung. R. E. Lg.

Yamafuji, K., **Katalase-Aktivierung in lebenden Zellen. I—V.** (Enzymolog. **1**, 120, 1936; **2**, 99 und 147, 1937; Biochem. Z. **288**, 145, 1936; **290**, 209, 1937.)

Da sowohl ultraviolette und mitogenetische Strahlung wie auch H_2O_2 die Katalasewirkung aktivieren, wird angenommen, daß die Erstwirkung der Strahlen eine H_2O_2-Bildung ist. R. E. Lg.

Cameron, A. T., und F. D. White, **Ein menschlicher Gallenstein, bestehend aus Kalziumpalmitat.** (Amer. J. med. Sci. **194**, 783, 1937.)

Der leicht geschichtete Stein bestand aus 85,8 Proz. Ca-Palmitat, 6,4 Proz. Ca-Phosphat, 0,4 Proz. Bilirubin-Ca.

Ca-Seifen kommen in geringen Mengen in der Galle vor. Wahrscheinlich war ihr Gehalt hier höher.

Frerichs hat schon 1847 einen Gallenstein beschrieben, der 68 Proz. Ca-Palmitat enthielt. Thudichum fand einen, der hauptsächlich aus Ca-Stearat bestand. Cholesterin fehlte. R. E. Lg.

Robertson, J. D., **Einige Züge des Kalziumstoffwechsels des Krebses Carcinus Maenas Pennant.** (Proc. Roy. Soc., London, Ser. B **124**, 162, 1937.)

[Die älteren, hier nicht angeführten Deutungsversuche sind vom Berichterstatter in der ersten Aufl. der „Beitr. zu einer Kolloidchemie des Lebens", 60 und 93 (1909) zusammengestellt worden.]

Neu hinzugekommen ist der Nachweis von A. Bethe (1928), daß die Schale nicht semipermeabel ist, sondern daß sich bei einem Wechsel des Ca-Gehalts des Meerwassers immer eine entsprechende Änderung des Ca-Gehalts im Blut einstellt. Der Gehalt in letzterem ist immer etwas höher als im Meerwasser, weil im Blut ein Teil des Ca an Eiweiße gebunden ist.

Vor dem Schalenabwurf wird ein Teil des in der Schale enthaltenen Kalks im Innern des Tiers gespeichert. Neben den Magensteinen geben besonders die im Hepatopankreas entstandenen Konkretionen

Ca zum Neubau ab. Nach dessen Vollendung ist das Innere des Tieres erheblich kalkärmer.

Während des Fehlens der Schale erfolgt eine starke Volumzunahme durch osmotische Wasseraufnahme. R. E. Lg.

Wyckoff, R. W. G., **Eine Ultrazentrifugen-Analyse von konzentrierten Staphylokokkus-Bakteriophagen-Präparaten.** (J. gen. Physiol. **21**, 367, 1938.)

Das Molekulargewicht der aktiven Komponente ist wahrscheinlich nicht geringer als 200 Millionen. R. E. Lg.

Kleinhoonte, A., **Die Tagesperiodik in der Pflanzenwelt.** (Dtsche med. Wschr. **1938**. 738.)

Eine solche ist unabhängig von den Assimilationsvorgängen, von Temperatur und Feuchtigkeit vorhanden. Ihre Ursache muß in endonomen Änderungen im Protoplasma gesucht werden. In der Physik zeigen die Relaxationsschwingungen (v. d. Pol) weitgehende Übereinstimmung mit den Schlafbewegungen von Blättern und Blüten. R. E. Lg.

Wilkerson, V. A., **Die Chemie der menschlichen Epidermis. III.** (J. biol. Chemistry **112**, 329, 1395.)

Es liegen die isoelektrischen Punkte der Haut bei p_H 3,70, Haar p_H 3,67, Nagel p_H 3,78. R. E. Lg.

Adams, G. A., **Die Natur des Hämoglobins in den roten Blutkörperchen.** (Biochemical J. **32**, 646, 1938.)

Adams hatte 1934 gezeigt, daß die für freies Hämoglobin und seine nächsten Abarten kennzeichnende Absorptionsbande im Ultraviolett bei 4100 Å im ungeronnenen Blut nicht vorhanden ist.

In letzterem wird der Globinteil des Hämoglobins an das Stromatin gebunden sein. Denn bei Versuchen im Glas mit freiem Hämoglobin und Stromatin erhält man ein Absorptionsspektrum, das dem der roten Blutkörperchen entspricht.

[Das ist auch bedeutsam für die „reversible Hämolyse". Ref.] R. E. Lg.

Yamamoto, Sh., **Studien über die Veränderungen des Gewebseiweißes und dessen kolloid-osmotischen Druckes unter verschiedenen Bedingungen. IV.** (Tohoku J. exp. Med. **33**, 483, 1938.)

Nach Verminderung des Bluteiweißes durch Plasmaphäresis beim Kaninchen mobilisiert die Leber ihr Depoteiweiß als solches. Die Niere gibt Gewebseiweiß erst nach Überführung in eine kleinmolekulare Form ab. Das Hirn scheint kein Depoteiweiß abzugeben. R. E. Lg.

Schmidt, W. J., **Doppelbrechung und Röntgendiagramme der Nukleinsäure und Feinbau der Chromosomen.** (Naturwiss. **26**, 413, 1938.)

Die Annahme von D. M. Wrinch (Protoplasma **25**, 550, 1936), wonach die Chromosomen Bündel von Polypeptidketten sind, die durch Nukleinsäuremoleküle in der Quere zusammengehalten werden, ist nicht haltbar nach den Erfahrungen über Doppelbrechung von Chromosomen und Nukleinsäure. Denn hiernach müßten die Nukleinsäuremoleküle parallel den Polypeptidketten liegen. Dafür sprechen auch Röntgenaufnahmen von W. T. Astbury und F. O. Bell (Nature **141**, 747, 1937) von gespannten Filmen von Thymonukleinsäure. Die Länge dieser Moleküle beträgt etwa 0,6 μ. R. E. Lg.

Meltzer, H., und E. H. Kühtz, **Über den Einfluß der Röntgenbestrahlung auf das anorganische Gewebegerüst der Haut.** (Strahlentherapie **62**, 406, 1938.)

Mikrotomschnitt-Veraschungen von Hautstücken, die zu verschiedenen Zeiten nach der Röntgenschädigung abgetrennt worden waren. Es gibt da im Laufe mehrerer Tage Anreicherungen und Verarmungen des Aschegehalts, wobei die in der üblichen Weise gefärbten Schnitte gar keine Unterschiede zu zeigen brauchen.

Die Veränderungen sind besonders auffallend im Kalkbild. Dazu wird nur angedeutet, „daß die Ansammlung von Kalk immer als ein Selbstheilungsvorgang des Organismus gegen Entzündungsvorgänge aufgefaßt wird."

[Ref. hat in Dtsch. Z. Zahn-, Mund-, Kieferkr. **3**, 806, 1936, darauf hingewiesen, daß Entzündungsherde sich mit einer Kalkschale umgeben können, weil die „Entzündungssäure" Ca-Salze löst. Diese wandern zum umgebenden, leicht alkalischen Medium, wo sie gefällt werden. Wahrscheinlich wird man hier noch andere Deutungsversuche hinzuziehen müssen. Nach 36 Stunden ist Ca und zugleich P erheblich erhöht. Das ist die Zeit vor der Entzündung. Könnte die Röntgenbestrahlung eine Freigabe von Phosphat aus Phosphatiden und damit eine Anreicherung an Ca herbeiführen? Ref.] R. E. Lg.

Meltzer, H., und E. H. Kühtz, **Über den Ablauf einer experimentellen Entzündung unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen. Spodiogrammuntersuchungen.** (Strahlentherapie **62**, 425, 1938.)

Zwei Anschauungen stehen sich gegenüber: Primäre und Hauptwirkung der Röntgenstrahlung auf die Zelle (oder Zellteile) oder kolloidchemische Änderungen des interzellularen Mediums. Es ist hier Stimmung für die letztere Deutung; jedoch ist eine Entscheidung noch nicht zu treffen. R. E. Lg.

Vonk, H. J., Chr. Engel und C. Engel, **Kann durch gallensaure Salze gelöste Ölsäure durch Pergamentpapier diffundieren?** (Biochem. Z. **295**, 171, 1938.)

Die Arbeit bringt eine Bestätigung der Befunde von Breusch (Biochem. Z. **293**, 280, 1937), daß mit Natriumglykocholat klar dispergierte Ölsäure nicht durch Pergamentmembranen diffundiert. Die zur Bestimmung der Fettsäuren in Gegenwart von gallensauren Salzen benutzte Methode beruht darauf, daß man gleichzeitig eine ölsäurehaltige und eine ölsäurefreie Glykocholatlösung bei p_H 5,5—6,0 mit Äther extrahiert und den Rückstandswert der Probe ohne Ölsäure von dem der Probe mit Ölsäure abzieht. Zur Kontrolle kann der N-Gehalt des ölsäurehaltigen Verdampfungsrückstandes bestimmt und die hieraus berechnete Menge glykocholsaures Natrium von dem Rückstandswert abgezogen werden. Die Methode führt nur dann zu brauchbaren Ergebnissen, wenn absolut reine gallensaure Salze benutzt werden. Die käuflichen Präparate sind durch ätherlösliche Begleitstoffe mehr oder weniger stark verunreinigt, so daß sie beim Ausschütteln mit Äther nach Abzug der aus ihrem N-Gehalt berechneten Glykocholsäuremengen einen scheinbaren Fettsäurebetrag liefern. Die Befunde von Verzár und Kuthy, nach denen Fettsäuren in Gegenwart gallensaurer Salze durch Pergament diffundieren sollen, könnten demnach auf Analysenfehlern infolge unreiner Gallensäurepräparate beruhen. Sch.

Hollwede, W., und H. H. Weber, **Alkalibindung und isoelektrischer Punkt des Myosins.** (Biochem. Z. **295**, 205, 1938.)

Der Muskeleiweißkörper Myosin ist in reinem oder salzarmem Wasser im p_H-Gebiet von 4,5—8,0 sehr schwer löslich. In gut ausgewaschenen Myosinpräparaten findet Edsall (J. biol. Chem. **89**, 289, 1930) einen p_H-Wert von 6,3. Dieses p_H soll nach Edsall, der nach besonders sorgfältiger Waschung ein reines Myosin vor sich zu haben glaubt, dem isoelektrischen Punkt des Myosins entsprechen. Eine auf Zusatz von Essigsäure beobachtete Pufferung erklärt Edsall durch das Zustandekommen einer Reaktion:

Myosin + Essigsäure = Myosinazetat.

Gegensätzlich zu diesen Befunden wird von den Autoren dieser Abhandlung der Nachweis erbracht, daß das Myosin Edsall's ein Alkalimyosinat darstellt. Aus demselben kann durch Zentrifugieren Wasser von p_H 6,3 ausgepreßt werden, das bei Ansäuern auf p_H 5,5 etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Millimol H·/ccm neutralisiert. Aus einem mit KCl auf m/100 gebrachtes Myosingel wird durch Zentrifugieren Wasser von p_H 6,1 ausgepreßt, dessen Pufferungsfähigkeit nur halb so groß ist wie ohne KCl. Demnach findet durch m/100 KCl eine Verschiebung des Donnan-Gleichgewichts der Ionen „innen" und „außen" statt, wobei H-Ionen aus dem Gel in das Wasser austreten und HCO_3-Ionen gebunden werden. Also entspricht im KCl-freien System einem Waschwasser von p_H 6,3 ein Gel von $p_H < 6{,}1$. Anderseits wird von einem Myosingel mit einem p_H des Waschwassers von 6,3 eine Alkalimenge von $5 \cdot 10^{-2}$ Millimol pro 1 g Myosin gebunden. Die gebundene Menge sinkt bei abnehmendem p_H und erreicht bei p_H 5,3—7,4 den Wert Null. Die quantitative Prüfung des Puffervermögens desselben Myosins aus Waschwasser von p_H 6,3 ergibt, daß bei Ansäuerung auf p_H 5,3 ebenfalls $5 \cdot 10^{-2}$ Millimol H-Ionen zum Verschwinden gebracht werden. Es kann sich also hier nur um eine Pufferung auf der alkalischen Seite des I. P. handeln, der die Reaktion:
Alkalimyosinat + Essigsäure = Myosin + Alkaliazetat zu Grunde liegt. Der tatsächliche I. P. des Myosins liegt demnach nicht bei p_H 6,3, sondern bei p_H 5,3 bis 5,4. Derselbe Wert wurde von H. H. Weber auch durch Ermittlung des Quellungsminimums und des Wanderungsumschlages gefunden. Sch.

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie.

Vater, M., **Das Verhalten metallischer Werkstoffe bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag.** (VDI.-Z. **81**, 1305, 1937.)

Bei der Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit in Strömungsmaschinen treten Anfressungen des Metalls auf, die man auf die mechanische Schlagwirkung feinster Flüssigkeitströpfchen zurückführte. Es zeigt sich, daß selbst feine Poren in der Metalloberfläche diesen Angriff sehr begünstigen. Die metallographische Untersuchung von Querschnitten zeigt, daß das Metall bis $^1/_{20}$ mm tief zerrüttet wird. Es handelt sich um eine Wechselbeanspruchung, die auf mikroskopisch kleine Flächen wirkt, so daß auch den kleinsten Kerben eine Bedeutung zukommt. Ob Chemisches hinzukommt, ist noch nicht entschieden. R. E. Lg.

Baukloh, W., und R. Müller, **Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen-Mangan-Legierungen.** (Arch. Eisenhüttenwes. **11**, 509, 1938.)

Verschiedene Gestaltung der Oberfläche bringt hier und auch beim reinen Elektrolyteisen verschiedene Werte, weil H sich an der Oberfläche durch Adsorption anreichert. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Phelps, S. M., und E. E. Marbaker, **„Karcite", ein neues keramisches Material für die Laboratoriumsausstattung.** (J. Amer. Ceram. Soc. **21**, 108, 1938.)

Karcite ist eine geeignete poröse Steingutware, die mit Bitumen imprägniert und nachgebrannt wird. Der sich in den Poren bei 500° Brenntemperatur bildende Koks erzeugt eine in ihrer Struktur vollkommen dichte Masse, die säurefest ist. Sie dient für die verschiedensten Zwecke im Laboratorium, so für Ausgußbecken, Bodenbelag usw. Pr.

Long, B., **Einige Eigenschaften der „Schaumgläser".** (Glastechn. Ber. **15**, 14, 1937.)

Bericht über das in St. Gobain entwickelte Schaumglas. — Durch geeignete Umsetzungen wird im Glasfluß zwischen 700° und 1000° CO in Blasenform entwickelt. Man erhält nach Wunsch Blasen in Durchmessern zwischen 0,5 und 4,5 mm. Die „scheinbare" Dichte liegt zwischen 0,4 und 0,5, die Druckfestigkeit zwischen 41 und 45 kg/qcm. Schaumglas ist ein hervorragender Isolator gegen Wärme und Schall. Schaumglassteine lassen sich leicht sägen oder sonstwie bearbeiten und in Bauten verwenden, um Räume gegen Wärme oder Schall zu isolieren. Pr.

d) Photographie.

Lüppo-Cramer, **Desensibilisierung durch Silber.** (Photogr. Ind. **36**, 891, 1938.)

Kolloides Ag, das einer AgBr-Emulsion zugefügt worden war, veranlaßte, daß sich die Hauptmenge des naszierenden Ag auf ihm niederschlug, das aus dem im Sulfit gelösten AgBr entstand.

Eine andere Art der Desensibilisierung (die der Albert'schen Umkehrung ähnlich ist) zeigt sich, wenn man die Hydrosole des AgBr und Ag gemeinsam ausflockt und dann diese synthetischen Photokolloide mit einem Oxydationsmittel behandelt. R. E. Lg.

Sheppard, S. E., und R. C. Houck, **Der Einfluß des p_H-Wertes auf das Wässern von Filmnegativen.** (Photogr. Ind. **36**, 1089, 1938.)

Nach einem USA.-Patent von D. K. Allison soll die Wässerungs- und Trocknungszeit verkürzt werden, wenn man das saure Fixierbad und das Waschwasser auf den isoelektrischen Punkt der Gelatine, also auf p_H 4,75 bringt. — Die Nachprüfung ergibt, daß dieses bei Verwendung von Härtefixierbädern durchaus nicht der Fall ist. Bei Verwendung von nichthärtenden Fixierbädern ist jedoch die Wasseraufnahme und deshalb die Trocknungszeit geringer, wenn man das Waschwasser auf p_H 4,75 einstellt. [Auch ein Einfluß auf das Rollen der Bilder in den Bädern wäre dann zu erwarten. Ref.] R. E. Lg.

Bokinik, J., **Untersuchungen über die optische Sensibilisierung in Lösungen. I. Sensibilisierte Photolyse von wässerigen Silbernitratlösungen in Gegenwart von organischen Reduktionsmitteln.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 190, 1938.)

Platten, die mit einer völlig reinen Gelatine-

schicht bedeckt waren, und die dann in 19 proz. $AgNO_3$-Lösung gebadet worden waren, sind völlig lichtunempfindlich. Wenn aber auch nur Spuren von AgCl (wirksame Menge 3×10^{-4} mg Cl/cm²) vorhanden waren, so wurde die Platte lichtempfindlich. H.

Bokinik, J. S., und E. A. Iljina Bagdossarja, **Untersuchungen auf dem Gebiete der optischen Sensibilisierung von Silberhalogeniden. V. Entfärbung von sensibilisierten Farbstoffen bei der Photolyse von Silberbromid.** (J. physic. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 197, 1938.)

Es wird der Zusammenhang zwischen Ag-Abscheidung, Farbstoffzerstörung und Belichtungsdauer bei einem sensibilisierten AgBr-Sol untersucht. Die abgeschiedene Ag-Menge erwies sich der Belichtungszeit proportional. Eine Beziehung zwischen abgeschiedener Ag-Menge und der Menge des zerstörten Farbstoffs war nicht festzustellen. H.

f) Gerberei.

Fokina, N. S., **Untersuchung der Strukturänderung der Kollagenfaser beim Aschern mit Mischungen von Kalk und Schwefelnatrium.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 737, 1937.)

Es wird die Einwirkung von CaO und Na_2S-Lösungen verschiedener Zusammensetzung auf die Kollagenfaser untersucht. Die Faser wird verkürzt, die Festigkeit und Doppelbrechung fällt. Das CaO hat eine viel geringere Wirkung als das Na_2S. H.

Fokina, N. S., **Untersuchung der Einwirkung von Ascherprozessen auf die feine Struktur und die physikalisch mechanischen Eigenschaften der Kollagenfasern.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 745, 1937.)

Zweitägiges Aschern mit $Ca(OH)_2$-Lösungen ruft keine starke Änderung der inneren Struktur der Kollagenfaser hervor. Durch 18tägiges Aschern wird Hydrolyse hervorgerufen, die sich durch Änderung der inneren Struktur bemerkbar macht. Aschern mit Na_2S-Lösungen ruft bedeutende Änderungen der inneren Struktur hervor. Die Mizellen werden vollkommen desorientiert. Die Wirkungen von Na_2S-Lösungen sind die gleichen wie die Wirkungen von 0,1 n · NaOH-Lösungen. H.

Fokina, N. S., **Untersuchung des Beizprozesses der Kollagenfaser der Haut.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **3**, 757, 1937.)

Der Erweichungsprozeß ist auf das in Lösung gehen des verbindenden Eiweißes und auf die Zerstörung der Fibrillen zurückzuführen. Deswegen beobachtet man nach der Erweichung der Kollagenfaser weder Vergrößerung des Kontraktionsgrades, noch ein Fallen der Doppelbrechung. Hingegen ändert sich die Festigkeit sehr stark. H.

g) Kautschukchemie.

Park, C. R., und P. P. Mc Clellan, **Ruß-Kautschuk-Mischungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 704, 1938.)

Der Einfluß der Hitze auf Eigenschaften und Struktur von Ruß-Kautschuk-Mischungen wird an Hand zahlreicher Mikrophotogramme aufgezeigt. Mit der Erwärmung tritt mehr und mehr eine Verfestigung auf. Nach wiederholten Erwärmungen tritt eine Gelbildung („flocculation") immer mehr hervor. Die Erscheinungen sind in Übereinstimmung mit den Theorien von Depew und Ruby (Ind. Engng. Chem. **12**, 1156, 1920) und von Green (Ind. Engng. Chem. **15**, 122, 1923; Chem. metallurg. Engng. **28**, 53, 1923). Pr.

Ingmanson, J. H., und A. R. Kemp, **Der Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsmechanismus von Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1168, 1938.)

Der Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit von vulkanisiertem Kautschuk wurde bei 60°, 70° und 80° bestimmt. Die physikalische Wertminderung des Kautschuks wurde mit der absorbierten Sauerstoffmenge in Beziehung gebracht. Diese Sauerstoffmenge ist der Alterungszeit direkt proportional. Die Zugfestigkeit und Elongation nehmen in linearer Funktion mit der aufgenommenen Sauerstoffmenge ab, nach Abklingen einer Induktionsperiode. Setzt man Antioxydantien zu, so fällt die Oxydationsgeschwindigkeit, aber diese behält ihre lineare Zeitfunktion bei. Der Temperaturkoeffizient der Oxydation bzw. der Wertminderung der physikalischen Eigenschaften des Werkstoffs beträgt 2,38 je 10°; die Oxydationsgeschwindigkeit steigt also je 8° auf den doppelten Wert an. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Schupp jr., O. E., und E. R. Boller, **Natriumsilikatklebstoffe für Wellpappe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 603, 1938.)

Ein besonderes photographisches Verfahren erlaubt die Betrachtung der Klebstellen von Wellpappe. Man kann danach die Art der Verklebung der Papierlagen und die Ausbreitung des Klebstoffs auf den Berührungsflächen genau beurteilen. Pr.

v. Pezold, E., **Versuche über Verwendbarkeit einiger neuer Verdickungen im Zeugdruck.** (Melliand Textilber. **19**, 743, 1938.)

Versuche, durch Messung der Zähigkeit und Zügigkeit der Verdickungen ihre Haltbarkeit zahlenmäßig zu verfolgen und auch die Druckfarben zu kontrollieren. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Wislicenus, H., **Zur Technik der Lebenddurchtränkung (Vergiftung) von Bäumen mit Konservierungsmitteln.** (Tropenpflanzer **40**, 432, 1937.)

Ziel ist die Haltbarmachung des Stammholzes. Am günstigsten erfolgt die Durchtränkung an dem im Boden stehenden Baum, weil das Blattwerk dann für den aufsteigenden Transpirationsstrom sorgt. Aber die Baumkrone mit ihren Blättern soll unvergiftet bleiben, um als humusgebendes Material dem Waldboden erhalten zu bleiben.

Die aus älteren physiologischen Arbeiten bekannte Zufuhr von wasserlöslichen Stoffen in Form von Lösungen kommt für ganze Bäume nicht in Betracht. Dagegen hat sich das in Tharandt seit Jahrzehnten versuchte Verfahren mit Pasten, die in Bohrlöcher im Stamm eingeführt werden, bewährt. Besonders sind Silikofluoride verwendbar. Man hört mit dieser Behandlung auf, bis die unteren Teile der Baumkrone den Anfang einer Vergiftung zeigen.

Eine andere Aufgabe ist die Beschleunigung der Verrottung der Wurzelstöcke. Starke Säuren, noch mehr aber starke Natronlauge bewirken so starke Verquellung, daß sie sich selbst am Weiterdringen in die Tiefe hemmen. R. E. Lg.

Rogowin, E., und W. Iwanowa, **Untersuchung des Auflösungsprozesses der Zelluloseester. IV. Einfluß der Intensität der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen des Lösungsmittels auf die integrale Lösungswärme der Zelluloseester.** (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **4**, 19, 1938.)

Verff. untersuchen den Lösungsvorgang von Zelluloseestern in Azeton durch Bestimmung der integralen Lösungswärme. Diese ändert sich mit der Konzentration des Esters und ist bei sonst gleichen Bedingungen von der Teilchengröße des sich lösenden Präparates abhängig. Bei der Verdünnung hochkonzentrierter Lösungen werden nennenswerte Wärmemengen weder frei noch gebunden. H.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Shebrowski, W., und B. Judin, **Über den Sadki'schen Asphaltit als neues Rohmaterial für Lacke.** (Ind. organ. Chem. [Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **4**, 189, 1937.)

Im natürlichen Zustand ist der Asphaltit unschmelzbar und verbindet sich nicht mit Leinöl. Setzt man Kolophonium oder Kumaronharz hinzu, so wird er schmelzbar. Die Schmelze kann sich mit Leinöl im Verhältnis 3:1 verbinden. Der Asphaltit kann zur Herstellung von Lacken Verwendung finden. H.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Cruess, W. V., T. Scott, H. B. Smith und L. M. Cash, **Ein Vergleich verschiedener Oberflächenbehandlungen von Zement- und Stahl-Weinbehältern.** (Food Res. **2**, 386, 1937.)

Einer der Weintanks in Kalifornien faßt 250000 Gallonen. Der Bahnversandt erfolgt in Stahltanks. Um die Abgabe von Fe + Ca bzw. Fe an den Wein zu verhindern, wurden verschiedene Überzüge geprüft. Bei Zement bewährt sich am besten eine Asphalt-Emulsion. Wasserglas haftet zu wenig. Brauerpech, geschmolzenes Bienenwachs und Paraffin schützten zu wenig. Bei Stahl ist Asphalt-Emulsion weniger zu empfehlen, eher ein Paraffin-Gemisch. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Symposium über Trocknungs- und Klimatisierungs-Anlagen. (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 993—1010, 1938.)

Folgende Einzelaufsätze zu diesem Gegenstand finden sich hier vereinigt:

Smith, B. A., Rotierende Trockner.
Erisman, J. L., Roto-Louvre-Trockner.
Bill, C. E., Rotierende Dampfrohr-Trockner.
Bowen, W. S., Sprühtrocknung.
Irvin, D. F., Filtertrocknung.
Hurxthal, A. O., Aeroform-Trockner.
Van Marle, D. J., Trommel-Trockner.
Bailey, L. H., Rotierende Vakuum-Trocknung.

Pr.

Ingels, M., **Klimatisierungs-Anlagen; Entwurf, Auswahl und Wirksamkeit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 980, 1938.)

Übersicht mit zahlreichen Bildern. Angaben über Temperatur, Feuchtigkeitsgehalts-Kontrolle, Luftbewegung, Kosten. Pr.

Bücherbesprechungen.

Hydrophobic colloids. Symposium on the dynamic of hydrophobic suspensions and emulsions. The colloidchemistry Section of the „Nederlandsche Chemische Vereeniging". 181 Seiten. (Amsterdam 1937, D. B. Centen's Uitg. Mij. N. V.)

Nach dem englischen Beispiel hatten die Teilnehmer dieser Versammlung (November 1937 in Utrecht) vorher die Vorträge gedruckt erhalten. Das hat eine sehr rege Aussprache zur Folge gehabt. J. H. de Boer betont in der Vorrede, daß man sich diesmal kaum kümmern werde um die optischen, dielektrischen und magnetischen Eigenschaften, um die Eigenschaften der hydrophoben Teilchen selbst. Behandelt werden vielmehr die Eigenschaften der Flüssigkeit zwischen diesen Teilchen. Das ist seit langem das Tätigkeitsgebiet von H. R. Kruyt, der die allgemeine Einführung gibt. Es folgen: H. C. Hamaker, „Potentialkurven als Grundlage für die Behandlung kolloider Systeme", A. J. Rutgers, „Struktur der Doppelschicht und Verhalten in einem äußeren elektrischen Feld", E. J. W. Verwey, „Doppelschicht und Stabilität von lyophoben Kolloiden", H. J. G. Tendelov, „Austausch von Gegenionen mit lyophoben Kolloiden", A. Voet, „Lyotrope Wirkungen von lyophoben Systemen", J. Th. G. Overbeek, „Schützende und sensibilisierende Wirkung von hydrophilen Kolloiden auf hydrophobe Sole", J. L. van der Minne, „Emulgierung mit hydrophoben Kolloiden", J. H. Eilers, „Technische Anwendungen von Rohmaterial im emulgierten Zustand".

R. E. Liesegang.

Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, begründet von M. Bergmann, New York, fortgeführt von W. Grassmann, Dresden. I. Band: Die Rohhaut und ihre Vorbereitung zur Gerbung, 2. Teil: Die Wasserwerkstatt. Herausgegeben von W. Grassmann, Dresden. 518 Seiten mit 159 Abbildungen. (Wien 1938, Verlag Julius Springer.) Preis geb. RM 96.—.

Der vorliegende Band des im Jahre 1931 mit dem Band II/1 „Die Gerbung mit Pflanzengerbstoffen" der Öffentlichkeit angekündigten Handbuchs umfaßt die Vorbereitung der tierischen Haut zur Gerbung und die Verwertung der dabei anfallenden Abfallstoffe, Leimleder, Haare und Wolle. Der Gerber bezeichnet diese Operationen, soweit er selbst mit ihnen zu tun hat, als „Arbeiten der Wasserwerkstatt" und zählt dazu das Weichen, Äschern, Enthaaren, Entfleischen, Neutralisieren und Beizen der rohen tierischen Haut, die sich auf diesem Wege in die gerbfertige „Blöße" verwandelt. Die dafür notwendigen chemischen und mechanischen Arbeitsvorgänge werden mit Recht als sehr wichtige Teiloperationen der Lederherstellung betrachtet, von deren sachgemäßer Ausführung und Überwachung die Qualität des Leders in hohem Maße abhängt. Entsprechend dieser großen praktischen Bedeutung nehmen daher die gerbereitechnologischen, maschinellen und arbeitstechnischen Fragen, sowie die Aufgaben der analytischen und praktischen Betriebskontrolle den breitesten Raum des Bandes ein. Diese Abschnitte stammen zum größten Teil aus der Feder von H. Herfeld, Freiberg. (Das Weichen. Die Methoden der Haarlockerung. Die mechanischen Arbeiten der Wasserwerkstatt. Entkälken und Beizen.) In dem gleichen Kapitel beschreibt D. Balányi, Waalwijk, das „Pickeln", d. h. den in der Gerberei-

praxis häufig sich anschließenden Arbeitsvorgang der Behandlung der „Blöße" mit Säure-Salz-Lösungen. Vom allgemeinen chemischen und vom speziellen kolloidchemischen Standpunkt aus interessieren in diesen Abschnitten die Quellungs- und Entquellungsvorgänge der Haut, die chemische Reaktivität von Kollagen und Keratin gegenüber den im Äscher gebräuchlichen Chemikalien und die bakteriellen und enzymatischen Einflußmöglichkeiten beim Weichen und Äschern. Bemerkenswert ist ferner die gute Zusammenstellung über Enzyme und ihre Wirkungsweise beim fermentativen Beizprozeß, sowie die einheitliche Betrachtungsweise der Pickelvorgänge unter dem Gesichtspunkt des Donnan'schen Membrangleichgewichts. Für den Kolloidchemiker wird es außerdem lehrreich sein, von ausgezeichneten Kennern des Gebietes (E. A. Bohne, Weinheim, und K. Grafe, Leipzig) in die technologischen Aufgabenstellungen eingeführt zu werden, die bei der Verwertung von Abfallprodukten der Wasserwerkstatt auftreten. „Leimleder" ist ein wichtiger Rohstoff für die mit der kolloidchemischen Entwicklung von Anfang an eng verbundene Industrie des Leims und der Gelatine, und „Haare und Wolle" haben in den letzten Jahren in der Technik des Appretierens, der Färbung und der Veredlung von Faserstoffen nicht nur ihren Platz behauptet, sondern Veranlassung zu neuen technischen Entwicklungen gegeben, an denen kolloidchemische Erfahrungen stark beteiligt waren. Man denke z. B. an die Chemie der Netzmittel oder an das Gebiet der künstlichen Faserstoffe.

Von diesem Standpunkt aus kann auch der vorliegende, gut ausgestattete Band dieses Spezialwerkes anregend, fördernd und belehrend für andere Zweige kolloidchemischer Technik sein.

Kurt Wolf (Darmstadt).

Das Wasserstoffsuperoxyd. Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. Von Dr. Oscar Kausch. 254 Seiten mit 14 Abbildungen. (Halle a. d. S. 1938, Wilhelm Knapp.) Preis RM 18.—, geb. RM 19.—.

In den bekannten, von Max Wohlgemuth herausgegebenen Monographien über Chemisch-technische Fabrikationsmethoden ließ das langjährige Mitglied des Reichspatentamtes, Dr. Oscar Kausch, als Band 40 die anzuzeigende Monographie erscheinen. Es wird in gewohnter Weise das gesamte erreichbare Schrifttum kurz referiert und jede Bemerkung durch die Fundstelle belegt. Als Nachschlagwerk kann daher diese Monographie jedem auf dem Arbeitsgebiet Tätigen bestens empfohlen werden. Von einem kritischen Vergleich des Gebrachten und einer wissenschaftlichen Sichtung des äußerst umfangreichen Tatsachenmaterials wird im Sinne der Sammlung Abstand genommen. J. Reitstötter (Berlin).

10 Jahre Institut für chemische Forschung, Kaiserl. Univ. Kyoto. 185 Seiten. (Kyoto 1938.)

Ein großer Teil der vielen angeführten Arbeiten ist kurz referiert. Die Laboratorien von Kita und Shikata berichten über Zellulose und ihre Derivate, Zellstoffherstellung (z. B. mit Chlor), Spinnbarkeit, Filme und Fäden aus Azetylzellulose, Watanabe über Metallurgie, Chikashice über Metallographie, Magada und Utzine über Fermente, Kondo über Nahrungsmittel. Das Kolloidchemische häufte sich im Laboratorium von Horiba an. Verfahren zur Herstellung von Organosolen wurden durch mehr als 10 japanische Patente geschützt. Eine medizinische Abteilung unter Matsumoto erprobt die in den anderen Laboratorien hergestellten Präparate auf ihre Verwendung zu Heilzwecken. R. E. Liesegang.

Die elektrischen Gruppen in Biologie und Medizin (with an English summary). Von Rudolf Keller. 92 Seiten mit 9 Abb. (Zürich 1938, Sperber-Verlag.)

Nach Keller sind Elektrodenorte im Organismus Ursache für Wanderung und Speicherung von anorganischen und organischen Stoffen. Je nach ihrer Wanderungsart lassen sie sich in zwei Gruppen einteilen. Verf. behandelt in der Hauptsache das gegensätzliche Verhalten der Mineralstoffe. Aufschluß hat namentlich die Beobachtung der Verteilung fluoreszierender Stoffe im ultravioletten Licht gebracht, da hier die Konzentration bis zu 10000mal kleiner sein kann als bei der Beobachtung von Farbstoffen im sichtbaren Licht. Daß die mikroelektrischen Messungen nur halbquantitative Ergebnisse liefern, wird zugegeben, ebenso andere Fehlerquellen.

Es finden sich hier auch Abschnitte wie solche über das vitaminähnliche Verhalten mancher Mineralkörper, über andere Ernährungsfragen und über die Konzentrationsarbeit dünner protoplasmatischer Schichten. R. E. Liesegang.

Contribution à l'étude des porphyrines en biologie et en pathologie. Von Jacques Thomas. 121 Seiten mit 15 Abbildungen im Text und 1 Farbentafel. (Lors-La-Saunier 1938, Maurice Declume.)

Gute Zusammenfassung dieses Gebietes, die viel Eigenes bringt. Eine größere Rolle spielen darin die lockeren Verbindungen der Proteine an Proteine. Die photosensibilisierende Wirkung der Porphyre hat Bedeutung für die Strahlentherapie. Auch Pigmente von Tumoren werden behandelt. R. E. Liesegang.

Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung, XI. Tagung. Bad Nauheim, vom 26. bis 27. März 1938. Herausgegeben von Prof. Dr. Eb. Koch, Bad Nauheim. XXIII u. 430 Seiten mit 131 zum Teil farbigen Abb. (Dresden 1938, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 15.—.

Von den 40 Vorträgen behandeln 24 die verschiedenen Gebiete des Kreislaufkollapses. Zusammen mit den daran schließenden Aussprachen kann also dieser Sitzungsbericht als eine Sonderschrift über dieses Gebiet betrachtet werden.

Kolloidchemisch ist am wichtigsten der Vortrag von H. Eppinger über Permeabilitätsänderungen im Kollapsbereich. Kollaps ist zwar in der Hauptsache eine hämodynamische Angelegenheit. Die Veränderung des Gewebestoffwechsels gehört aber auch dazu. Diese Protoplasmadynamik kann durch Histaminbehandlung am Tier untersucht werden. Ein neues Verfahren mit dem Fluoreszenzmikroskop (vgl. die prächtige Farbtafel!) gestattet es, den Übertritt von Serumeiweiß in die Gewebe, gewissermaßen eine „Albuminurie in die Gewebe" sichtbar zu machen. Diesen Übertritt deutet Eppinger durch eine gerichtete Permeabilität, wie sie Reid an der Froschhaut gefunden hatte. In der Aussprache bekennt sich F. Volhard auch in bezug auf das Ödem zu dieser Deutung. Er will nichts wissen von der heute vorherrschenden Deutung durch ein Mißverhältnis zwischen Filtrationsdruck und kolloidosmotischem Druck. Dadurch werde nicht erklärt, weshalb das ausgetretene Wasser von den Lymphgefäßen nicht aufgesogen wird. Denn die Lymphgefäße sind im Stadium der Entstehung und Beharrung des Ödems leer, bei der Ödemaufsaugung gefüllt. Es fehlt hier M. H. Fischer.

R. E. Liesegang.

Chemische Reaktionen des deutschen Arzneibuches I. Teil. (Die Lehrapotheke Band 1.) Von Prof. Dr. K. H. Bauer, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Leipzig. VIII, 50 Seiten. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 2.50.

Die eigentlich wissenschaftliche Ausbildung der Pharmazeuten erfolgt auf der Hochschule. Der junge Apotheker muß sich aber schon während der zweijährigen Ausbildung in den Apotheken mit den Grundbegriffen der verschiedenen naturwissenschaftlicheu Fächer vertraut machen, wenn er den Erfordernissen der Hochschule gerecht werden will. So muß er bereits die einfachen chemischen Reaktionen des deutschen Arzneibuches kennen und verstehen.

Seit 4 Jahren bringt die Pharmazeutische Zentralhalle in zwangloser Folge Abschnitte aus dem Gebiet der pharmazeutischen Chemie, der Pharmakognosie, der Botanik und der angewandten Pharmazie. Der jetzt in Buchform erschienene 1. Teil behandelt die chemischen Reaktionen des deutschen Arzneibuches 6. In mehreren Kapiteln werden die wichtigsten Reaktionen anorganischer Verbindungen besprochen. Die einzelnen Abschnitte sind klar und verständlich. Besonders wertvoll wird das Büchlein durch die jedem Kapitel angefügten Übungsbeispiele. Dem Lehrapotheker ist ein Leitfaden zur richtigen Ausbildung seines Praktikanten gegeben.

Die Neuerscheinung ist sehr zu begrüßen und muß dem Lehrapotheker wie auch dem jungen Pharmazeuten wärmstens empfohlen werden.

Wojahn (Kiel).

Chlorkautschuk-Anstrichmittel. Von Fr. Kolke. 107 Seiten mit 6 Abbildungen. (Union Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin Roth & Co., Berlin SW 68.) Preis kart. RM 3.80.

Über Chlorkautschuk ist bereits eine ziemlich umfangreiche Literatur vorhanden, dagegen fehlte es an einer zusammenfassenden Abhandlung über die praktische Anwendung dieses neuen Lackrohstoffes, seine Kombination mit lacktechnisch bewährten Anstrichstoffen, seine Eigenschaften in bezug auf die Verarbeitbarkeit, seine Filmbildung sowie seine chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit.

Diese Lücke wird durch das vorliegende, in Taschenbuchformat erschienene Büchlein, das jedem Interessenten wärmstens empfohlen werden kann, bestens ausgefüllt. Zahlreiche Tabellen über Löslichkeit von Chlorkautschuk, über Viskositäten seiner verschiedenen Sorten (Tornesit, Tegofan, Dartex, Pergut) in verschiedenen Lösungsmitteln, über Lösungsmittelgemische für ölfreie und ölhaltige Lacke auf Chlorkautschukbasis, über Verdünnungsmittel für Streich- und Tauchlacke, Angaben über Verträglichkeit mit Natur- und Kunstharzen (Phthalsäure-Glyzerinharzen, Beckosolen), über Verkochen mit trocknenden Ölen und seine Kombination mit Fetten, sowie wertvolle Zusammenstellungen über spezifische Weichmacher für Chlorkautschuk (Chlophen A60, Desavin usw.) vervollständigen die mehr allgemeinen Ausführungen. Weitere Angaben über Chlorkautschuk-Teerkombinationen, seewasserbeständige Chlorkautschuk-Anstriche, Schutzfarben auf Leichtmetallen, über Zement- und Holzanstrichlacke zeigen die umfassende Anwendbarkeit des Chlorkautschuks auf diesem Gebiet.

Den Schluß des Bändchens bildet eine kurze Abhandlung mit 5 Abbildungen über Prüfung von Chlorkautschukanstrichen sowie die quantitative Bestimmung von Chlorkautschuk in Lacken und bituminösen Anstrichstoffen, nachdem bereits in einem früheren Abschnitt Mitteilungen über die Haltbarkeit von Chlorkautschukanstrichen gemacht werden.

Dr. F. Kirchhof.

Das Ausblühen der Salze. Von Karl Schultze. 99 Seiten mit 36 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1936, Theodor Steinkopff.) Preis RM 4.—.

Der Verfasser hat sich der sehr dankenswerten Aufgabe unterzogen, Ordnung in das weite Gebiet des Ausblühens der Salze zu bringen. Unter kritischer Würdigung des Schrifttums versucht er, den Ausblühungsmechanismus zu klären. Er arbeitet dabei besonders die wesentlichen Bedingungen des Ausblühens, insbesondere die kapillaren Vorgänge, heraus. Die Entstehung der Ausblühungen wird aber durch Geschwindigkeiten verschiedenster Art gestaltet. Diese Bewegungen dürften nicht dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz unterliegen, denn sie werden von der Verdunstung hervorgerufen und reguliert und sind nicht von einem Druck oder Querschnitt im Sinne dieses Gesetzes abhängig. Dazu kommt noch der Einfluß der Dispersität, so daß eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für dieses weite Gebiet der Erscheinungen noch nicht gegeben werden kann.

Der Verfasser kommt zu dem bemerkenswerten Ergebnis: „Zwischen die beiden Medien Boden und Luft schiebt sich die Ausblühung ein, woraus sich ganz von selbst die außerordentlich wichtige Stellung der Ausblühungen im Haushalt der Natur ergibt." Der Verfasser erblickt daher die Aufgabe darin, die Ausblühungserscheinungen nicht wie bisher allein als etwas Schädliches zu betrachten, sondern sie im Gegenteil zielbewußt wie die anderen Naturkräfte in geeignete Wege zu leiten und dienstbar zu machen.

Reitstötter (Berlin).

Z. Ver. Dtsch. Ing.-Beiheft. Verfahrenstechnik. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1938. Nr. 5. 28 Seiten mit 69 Abbildungen. (Berlin NW7, VDI.-Verlag.) Preis RM 2.75 (VDI.-Mitgl. RM 2.50).

In seinem „Belastungsbereich von Austauschböden" bringt E. Kirschbaum auch die Berechnungen der Dampfstauungsvorgänge in Austauschböden. — Die „Versuche über die Trocknung poriger Stoffe und ihre Deutung" von O. Krischer und P. Görling bringen technisch sehr wertvolle Beiträge zur Diffusion und Kapillarität. — In das Gebiet der Aerosole führen die „Bewegungsgesetze von Schwebeteilchen" von E. Hiedemann und O. Brandt. Auch die Wirkungen der Ultraschallwellen sind hier herangezogen.

Wieder erleichtern die vielen Abbildungen das Verständnis sehr. R. E. Liesegang.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 IV. Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1939

sind jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
,, 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
,, 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten diejenigen Mitglieder, die nicht bereits gezahlt haben, um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1938 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend eingehen, müssen zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen werden.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Neu-Anmeldungen

Durch R. Jäger und H. Erbring:
Jäger, Dr. med. Felizitas, Wittenberg a. d. Elbe, Markt 8.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. Maximilian Pflücke, Chefredakteur des Chemischen Zentralblattes in Berlin, beging am 3. Januar 1939 sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Ministerialdirektor a. o. Prof. Dr. Th. Vahlen wurde zum kommissarischen Präsidenten der Preußischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Bonn. Dr. H. J. Deuticke, nicht beamteter a. o. Prof. an der Universität Bonn, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Medizinischen Fakultät der Lehrstuhl für Physiologische Chemie übertragen.

Prof. Dr. Hubert Kappen, Ordinarius der Landwirtschaftlichen Chemie und Direktor des Agrikulturchemischen Instituts, vollendete vor kurzem sein 60. Lebensjahr.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Clausthal. Dem nicht beamteten a. o. Prof. Dr. Alois Merz wurde unter Ernennung zum o. Prof. in der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Bergakademie Clausthal der Lehrstuhl für Metallkunde übertragen.

Frankfurt a. M. Prof. Dr. J. von Braun, emerit. Ordinarius für Chemie und Chemische Technologie an der Universität Frankfurt a. M., ist im Alter von 63 Jahren gestorben.

Freiburg i. Br. Prof. Dr. W. A. Roth, früher o. Prof. für physikalische Chemie der Techn. Hochschule Braunschweig, jetzt Leiter einer Thermochemischen Forschungsstelle in Freiburg i. Br., wurde wegen Erreichung der Altersgrenze von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Göttingen. Prof. Dr. A. Windaus, Direktor des Allgemeinen Chemischen Instituts der Universität Göttingen, wurde anläßlich zweier in Paris gehaltener Vorträge die Pasteur-Medaille verliehen.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h Dr. rer. techn. h. c. G. Tammann, langjähriger Ordinarius der physikalischen Chemie an der Universität Göttingen, ist im Alter von 78 Jahren gestorben.

Halle a. d. S. Prof. Dr. G. F. Hüttig, Deutsche Technische Hochschule Prag, wurde von der Kaiserl. Leopold. Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle zum Adjunkten der Tschecho-Slowakei für die Naturwissenschaftliche Abteilung ernannt.

Hannover. Dr. habil. H. Haeusler wurde zum Dozenten für organische und biologische Chemie in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Techn. Hochschule Hannover ernannt.

Dr.-Ing. habil. K. Meisel wurde die Dozentur für anorganische und physikalische Chemie in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften an der Techn. Hochschule Hannover verliehen.

Jena. Der XVIII. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie, Refraktometrie, Photometrie und Absolutkolorimetrie, veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch und Dr. F. Löwe, findet vom 16. bis 22. März 1939 in Jena statt. Anmeldungen sind zu richten an Herrn A. Kramer, Jena, Wilhelm-Frick-Straße 72.

Kiel. Dozent Dr. habil. H. Wattenberg wurde unter Berufung in das Beamtenverhältnis zum a. o. Prof. und Abteilungsleiter am Institut für Meereskunde ernannt, um dort in Vorlesungen und Übungen die Hydrographie und Chemie des Meeres zu vertreten.

London. Prof. Wo. Ostwald hielt am 12. Januar 1939 vor der Oil and Colour Chemists Association einen Vortrag über „Löslichkeit und Quellung von hochmolekularen Stoffen".

München. Prof. Dr. E. Wiberg, Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B., wurde beauftragt, die planmäßige Professur für Anorganische Chemie an der Universität München vertretungsweise zu übernehmen.

Münster i. W. Prof. Dr. H. Ley, emerit. Ordinarius für Chemie an der Universität München, ist im Alter von 67 Jahren gestorben.

Paris. Prof. G. Urbain, Direktor des Instituts für Chemie an der Sorbonne, ist Ende 1938 im Alter von 66 Jahren verstorben.

Rostock i. M. Dozent Dr. med. habil. Peter Holtz, Greifswald, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. in der Medizinischen Fakultät der Lehrstuhl für Physiologische Chemie übertragen.

Jahresabschluß für 1938

der Kolloid-Gesellschaft.

Der Schatzmeister der Kolloid-Gesellschaft hat in diesen Tagen den geschäftlichen Abschluß über das XVI. Geschäftsjahr der Gesellschaft fertiggestellt.

Auch diesmal haben sich wieder die Herren Professoren A. Simon und E. Manegold, Dresden, als Kassenrevisoren zur Verfügung gestellt und das Rechnungswerk einer eingehenden Prüfung unterzogen.

Die Arbeiten des Schatzmeisters wurden laut untenstehender Prüfungsnotiz für richtig befunden.

Die Aufstellung über die Kassenbewegung im Jahre 1938 und über die Vermögenslage am Ende des Jahres 1938 wurden mit dem Prüfungsvermerk der Herren Revisoren dem 1. Vorsitzenden der Gesellschaft, Herrn Professor Dr. Wo. Ostwald, Leipzig, übergeben.

Die Hauptzahlen, soweit sie von allgemeinem Interesse sind, seien hier kurz angegeben. Ein ausführlicher Bericht mit Angabe von Einzelheiten wird wieder der nächsten Hauptversammlung vorgelegt werden.

A. Kassenbewegung.

Bestand am 1. 1. 1938	RM 627.07	Gesamtausgaben	RM 5530.18
Gesamteinnahmen	„ 5417.53	Bestand am 31. 12. 1938	„ 514.42
	RM 6044.60		RM 6044.60

B. Gesellschaftsvermögen.

Barvermögen (Kasse, Bank, Postscheck)	RM 514.42	Gesamtvermögen am 31. 12. 1938	RM 8909.37
Außenstände (nach vorsichtiger Abschreibung)	„ 459.95		
Effekten (zum Kurs vom 31. 12. 1938)	„ 7935.—		
	RM 8909.37		RM 8909.37

Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Protokollnotiz der Revisoren:

Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

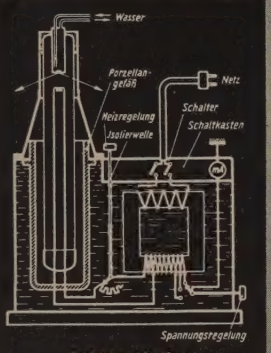
Dresden, den 1. Februar 1939.

A. Simon. E. Manegold.

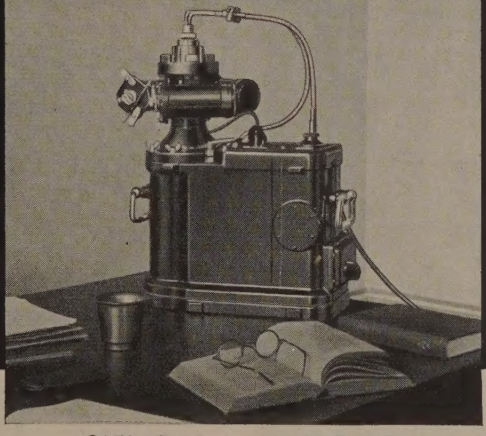
SIEMENS
MESSTECHNIK

KLEIN-RÖNTGENAPPARAT

für Feinstruktur-Untersuchung



Schematische Schnittzeichnung und Schaltung



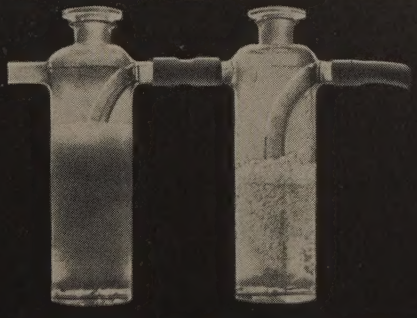
Einfache, gefahrlose Bedienung, vollkommener Hochspannungs- und Strahlenschutz. Große Dauerleistung (max. 45 kV bei 17 mA). Wirtschaftliches Arbeiten durch gleichzeitige Belichtung von 3 Aufnahmen. Vielseitige Verwendbarkeit, bequemer Anschluß, niedriger Preis.

SIEMENS & HALSKE AG
WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

JENA^er GLAS

Gaswaschflaschen und Gasverteilungsrohre

mit eingeschmolzenen Glasfilterplatten



SCHOTT & GEN. JENA

Sonderdrucke:
4563, 4884, 5925 Gaswäsche, Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen, Strömungsgasanalyse

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Kurzes Lehrbuch der
Physikalischen Chemie

Von

Dr. Hermann Ulich

Ord. Professor für physikalische Chemie und Leiter des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Unter Mitarbeit von

Dr. Kurt Cruse

Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

XVI, 315 Seiten, mit 79 Abbildungen. (1938)
Preis geb. RM 12.—

Für ein kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis, denn die vorhandenen modernen Lehrbücher sind meist viel zu umfangreich für alle diejenigen, welche die physikalische Chemie nur als Hilfswissenschaft benutzen. . . . .
Das Lehrbuch hat alle Eigenschaften, ein vielseitiges, anwendbares und modernes Wissen zu vermitteln. ***Zement***

VERLAG THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN UND LEIPZIG

MEMBRANFILTER

Katalysatoren
für Hydrierungen
Pt-, Pd-, Ni-.

Membranfilter

nach Prof. Zsigmondy
in jeder Porenweite

Filtrierapparate
für Vakuum, Druck, Hochdruck

Verlangen Sie bitte „Fil 8"

Membranfilter-Gesellschaft
Sartorius-Werke A.-G., Göttingen

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1939 **„SCIENTIA"** 33 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese
(Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: **G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini - G. Scorza** — Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** *(Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia» in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.)*

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 12 Mailand (Italien)

Einbanddecken

für den **Band 84/85** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.– durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

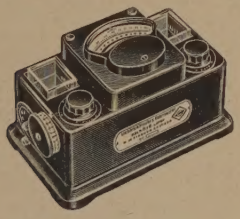
Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Bitte
beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die
Kolloid-Zeitschrift

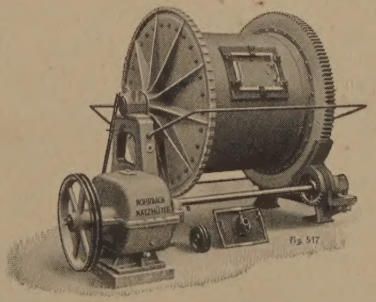
Wasserdichte Dächer
Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt 18 kostenlos.

Rost-Schutz
Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt 18R kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

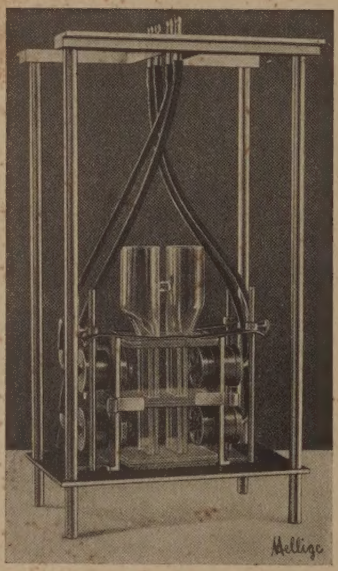
Rohrbach, Eisenwerk
Katzhütte, Thür. Gegr. 1563

Spezialfabrik für
Trommelmühlen
(Kugelmühlen)
für **feinste** Naßvermahlung. Ausführungen ohne oder mit Wasserkühlung, für Riemen- oder direkten Motor-Antrieb, mit Stein- oder Stahlblech-Ausfütterungen.
— Laboratoriums-Mühlen —



700 Liter-Mühle mit Motor-Antrieb

Das **Triodometer** das **Universalgerät** mit **Netzanschluß**
für **Potentiometrie** **Konduktometrie** **DK-Analyse**
Auch alle anderen Apparate für die Kolloidforschung
und allgemeine Laboratoriumsaufgaben. **Entwicklungsarbeiten**
Vereinigte Laborbedarfs- u. Glaslieferungs-G. m. b. H. Berlin SO 36



Glasteile der Tiselius-Apparatur

Hellige Elektrophorese-Apparat
nach Prof. Dr. Arne Tiselius, Upsala

zur Charakterisierung und Trennung von hochmolekularen Stoffen wie Eiweißkörper, Seren, Immunkörper, Fermente, Virus und anderen biologisch wichtigen kolloidalen Substanzen

Hellige Kymographion M 38

das ideale Aufnahmegerät bei Registrierungen des zeitlichen Verlaufs physiologischer, chemischer, physikalischer oder meteorologischer Vorgänge. Papiervorschub regulierbar zwischen 0, 2 und 1000 mm/sec. Eingebaute und wahlweise einstellbare Zeitschreibwerke für $^1/_{50}$, 2 und 10 Sekunden. Automatische Aufzeichnung des Koordinatensystems über die ganze Papierbreite; eingebautes Papierablaufzählwerk, Papiernumerator zum Bezeichnen der Aufnahme. Mit Synchronmotor und Einhebelbedienung.

Potentiometer · · Kolorimeter
Säurefest gekittete Glasküvetten

Verlangen Sie Liste 70 ko.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftlicher Apparate, Freiburg i. Br.

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie

Von Dr. **R. Houwink**
Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über **Die Plastizität der Kristalle**
von Dr. **W. G. Burgers**
Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Geleitwort von Präsident Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. **E. Seidl**
Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem

XVI, 367 Seiten, mit 230 Abbildungen. Preis RM 33.—, in Leinen geb. RM 35.—

INHALT (Hauptkapitel): 1. Elastische und plastische Verformungen — 2. Allgemeine Bemerkungen über die innere Struktur der Stoffe bezüglich ihres deformationsmechanischen Verhaltens — 3. Bildung eines festen Stoffes aus einer Flüssigkeit und ihre Folgen auf die deformationsmechanischen Eigenschaften — 4. Bedingungen für elastisches und plastisches Verhalten der Stoffe im allgemeinen — 5. Plastizität von Kristallen (von W. G. Burgers, Eindhoven) — 6. Amorphe Stoffe (Glas, Harze, Bitumen) — 7. Kautschuk, Guttapercha und Balata — 8. Zellulose und ihre Abkömmlinge, Stärke — 9. Eiweißkörper (Proteine) — 10. Brotteig — 11. Anstriche — 12. Ton — 13. Schwefel.

Das Buch . . . ist für jedent Werkstoffachmann unentbehrlich. ***Die Chemische Industrie***

Das Buch ist ein wissenschaftliches Werk, das die gesamte einschlägige Weltliteratur eingehend berücksichtigt. Schon aus diesem Grunde wird es in der Weltliteratur einen bevorzugten Platz einnehmen. Für den Chemiker und Physiker auf dem Gebiete der Kunststoffe ist das Buch ein unentbehrliches Rüstzeug. ***Plastische Massen***

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Diesem Heft liegen 2 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei:
1. Kolloidchemie und einige biologisch-medizinische Probleme (Vorträge, gehalten auf der 12. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft am 16. und 17. September 1938 in Stuttgart);
2. Fischer, Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung.